



Universidade de Aveiro Departamento de Química  
2011

**Ana Patrícia  
Fernandes Caetano**

**Estudos de Plastificação do PVC com Componentes  
de Suberina**



**Ana Patrícia  
Fernandes Caetano**

**Estudos de Plastificação do PVC com componentes  
de Suberina**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química dos Recursos Renováveis e Bio-Refinarias, realizada sob a orientação científica da Doutora Carmen Freire, Investigadora Auxiliar do CICECO e do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Apoio financeiro do projecto AFORE (CP-IP  
228589-2) no âmbito do VII Quadro  
Comunitário de Apoio.



Aos meus pais, ao Diogo e aos meus amigos.

## **O júri**

Presidente

**Professor Doutor Artur Manuel Soares da Silva**

Professor Catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

**Professor Doutor Jorge Fernando Jordão Coelho**

Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

**Doutora Carmen Sofia da Rocha Freire**

Investigadora Auxiliar do CICECO do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

**Professor Doutor Armando Jorge Domingues Silvestre**

Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

## Agradecimentos

Gostaria de expressar o meu agradecimento a todos aqueles que de uma forma ou de outra contribuíram positivamente para a elaboração deste trabalho.

À Doutora Carmen Freire pela orientação, pela possibilidade que me deu em desenvolver este trabalho e pela partilha de conhecimentos.

Ao Professor Armando Silvestre por ter acreditado, muitas vezes mais que eu, que este trabalho seria possível e por toda a transmissão de conhecimentos.

Ao Professor Alessandro Gandini, pelas expectativas que depositou em mim e no meu trabalho e por todo o incentivo.

À Andreia Sousa, por todo o trabalho. Incansável apoio e paciência em todos os momentos. Obrigada por tudo o que me transmitiste.

À Sandra Magina, pelas análises de DSC e todo o trabalho que teve com elas. Obrigada, também, pelas palavras de carinho e conforto.

À Susana Fernandes pela disponibilidade em efectuar as análises de DSC e ensaios mecânicos.

À Carla Vilela pela preciosa ajuda a operar a misturadora e a injectora

Aos meus “meninos” Daniel Fernandes, Eliane Trovatti, Fábio Pedro, Jorge Carneiro, Patrícia Ramos e Susana Pereira. Este trabalho teria sido impensável sem a vossa infinita amizade, carinho e todos os momentos maravilhosos que me proporcionaram. Em cada linha está um bocadinho de vocês. Obrigada!

Aos colegas do laboratório, pelos momentos de diversão e suporte no trabalho. Especialmente à Marina Matos, à Andrea Figueiredo, ao Juanito, ao Nuno Loureiro e à Sónia Santos.

Aos meus pais e Marquinho, porque sim. Por tudo. Porque são tudo para mim.

À Francisca e à Margarida, fontes de inspiração e alegria da titi.

Ao Diogo, o saco de pancada das desilusões e frustrações. Por toda a paciência, amor e alegria ao longo de todo este trabalho.

À Célia e ao Fernando pela persistência, dedicação e bom ambiente criado ao longo de toda a jornada.

Ao pequeno Haruki pelos dias cinzentos que se tornaram coloridos.

A todos, muito obrigada!

## Palavras-chave

Cortiça, bétula, suberina, condensado negro, óleos vegetais, ftalatos, poli(cloreto de vinilo), PVC, plastificantes, materiais de fontes renováveis.

## Resumo

O presente trabalho teve como principal objectivo o estudo do uso de derivados de recursos renováveis, nomeadamente a suberina e o condensado negro, como potenciais plastificantes para o poli(cloreto de vinilo) PVC. As propriedades do PVC e em particular a sua temperatura de transição vítrea, e consequentemente a temperatura à qual adquire características de termoplástico podem ser facilmente ajustadas através da incorporação de plastificantes. Os plastificantes que mais se utilizam são os ftalatos. Porém, estes são considerados tóxicos, tornando-se fundamental a procura de alternativas, preferencialmente provenientes de fontes renováveis. A suberina da cortiça (que pode ser obtida a partir de resíduos da indústria corticeira, nomeadamente o pó de cortiça e o condensado negro) e a suberina da bétula (extraída da casca da bétula, um resíduo da indústria de pasta de papel do norte da Europa) possuem composições químicas e propriedades, passíveis de serem usados como plastificantes do PVC. Estes materiais são constituídos maioritariamente por compostos monoméricos (ou oligoméricos) que possuem cadeias alifáticas longas e grupos carboxilo, hidroxilo (ambos eventualmente na forma de éster) e epóxido.

Para testar o potencial plastificante foram preparadas formulações de PVC com 30 % destas misturas naturais, que foram posteriormente caracterizadas por TGA, DSC e ensaios mecânicos de forma avaliar as suas propriedades térmicas e o seu comportamento mecânico. Foram igualmente preparadas e caracterizadas formulações com ftalato de di-octilo (DOP) e com óleo de soja epoxidado (ESBO) para efeitos comparativos.

Dos resultados obtidos por termogravimetria, todas as formulações à excepção do PVC-ESBO apresentam temperaturas de degradação inferiores quando comparadas com o PVC sem plastificante mas superior quando comparada com a obtida para o PVC plastificado com DOP. Como tal, qualquer um dos plastificantes testados é termicamente mais estável que um dos mais utilizados com o PVC.

O DOP e o ESBO apresentam melhor compatibilidade com o PVC uma vez que, por análise de DSC, surge uma única transição correspondente à formulação. Para o caso das misturas de PVC com componentes de suberina e de condensado negro, surgem 2 transições vítreas que não puderam ser atribuídas de forma inequívoca.

Dos ensaios mecânicos verifica-se que a formulação de PVC com DOP foi aquela que apresentou maior % de deformação e menor valor de módulo de Young, sendo portanto a mais flexível. As formulações de PVC com componentes de suberina e de condensado negro apresentavam menor valor de deformação e maior valor do módulo de Young, apresentando consequentemente um comportamento mais rígido quando comparado com a formulação PVC-DOP. Uma explicação para estes resultados pode dever-se à temperatura (temperatura ambiente) a que os ensaios foram efectuados. Estes resultados mostram que no caso do PVC com os derivados da suberina e de condensado negro a Tg deve ser superior à temperatura ambiente uma vez que os materiais são bastante rígidos.

## Keywords

Cork, birch, suberin, black condensate, vegetable oils, phthalates, polyvinyl chloride, plasticizers, renewable resources.

## Abstract

The main objective of the present is to study the use of renewable resources, namely suberin and black condensate, as potential plasticizers for poly(vinyl chloride) (PVC). PVC properties, and particularly its glass transition temperature and therefore the temperature ranges in which it behaves as a thermoplastic material can easily be adjusted by plasticizers incorporation. Phthalates are the most commonly used. However, these are considered toxic, which turns essential the search of alternatives preferably from renewable resources. Cork suberin (which can be extracted from by-products of the cork industry, namely black condensate and cork powder) and birch suberin (extracted from birch outer bark, a pulp industry residue in northern Europe) has compositions and chemical properties, which suggests that it can be used as PVC plasticizers. These materials consist mainly of monomeric (or oligomeric) compounds with long aliphatic chains with carboxyl, hydroxyl (both eventually in ester form) and epoxide groups. The PVC formulations were prepared with 30% of plasticizer and characterized by TGA, DSC and tensile tests in order to evaluate their thermal properties and mechanical behavior. Formulations with DOP and soybean oil were also prepared and characterized for comparison purposes.

From thermogravimetric analyses, with the exception of PVC-ESBO, all of the formulations present lower degradation temperature than PVC without plasticizer but higher when compared with that obtained for PVC-DOP. As such, any of the tested plasticizers is more thermally stable than one of the most used with PVC.

From the DSC obtained results, DOP and ESBO have better PVC compatibility because it is observed a single transition corresponding to the formulation. On the PVC formulations with black condensate and suberin components, is possible to observe 2  $T_g$  which were not possible to assign unambiguously. By mechanical tests is possible to verify that PVC-DOP formulation has higher strain % and lower Young modulus, being the most flexible. The PVC formulations with suberin and black condensate components had lower deformation % and higher Young modulus presenting a more rigid behavior when compared with PVC-DOP formulation. One explanation for these results may be due to temperature to which the tests were conducted (room temperature). These results show that in the case of PVC formulation with suberin and black condensate derivatives, the  $T_g$  value should be higher than room temperature since the materials are quite rigid.

# Índice

---

Índice.....	i
Símbolos e Abreviaturas .....	iii
Índice de Figuras.....	v
Índice de Tabelas .....	vii
1 Introdução .....	1
2 Do sobreiro à cortiça .....	5
2.1 Importância da cortiça em Portugal.....	6
2.2 Composição Química da Cortiça.....	7
Suberina.....	7
2.3 Condensado Negro.....	10
3 Bétula.....	11
4 Policloreto de Vinilo (PVC).....	12
4.1 Breve história do PVC .....	12
4.2 Plastificantes.....	13
4.2.1 Características de um plastificante .....	15
4.2.2 Tipos de plastificantes .....	16
4.2.3 Outras alternativas aos plastificantes convencionais.....	19
4.3 Estabilizantes .....	21
5 Parte Experimental .....	23
5.1 Materiais.....	23
5.2 Procedimento Experimental .....	24
5.2.1 Extracção da suberina da cortiça por hidrólise alcalina .....	24



5.2.2	Transesterificação do óleo de soja epoxidado .....	24
5.2.3	Extracção dos compostos lipofílicos do condensado negro.....	24
5.2.4	Preparação das Misturas de PVC com diferentes plastificantes .....	25
5.3	Técnicas de Caracterização .....	27
6	Resultados e discussão.....	31
6.1	Parte I Descrição geral do PVC e dos plastificantes.....	31
6.1.1	Caracterização do PVC comercial.....	31
6.1.2	Descrição geral de componentes a utilizar como plastificantes.....	33
6.2	Parte II Caracterização das formulações de PVC .....	45
6.3	Análise por TGA das formulações de PVC com plastificante .....	46
6.4	Análise por DSC das formulações de PVC com plastificante.....	49
6.5	Análises Mecânicas.....	52
7	Conclusões Finais e Trabalho Futuro .....	57
8	Bibliografia .....	60

# Símbolos e Abreviaturas

---

CV	Cloreto de Vinilo
CondNeg	Condensado Negro
DCM	Diclorometano
DEHP	Ftalato de di-2-etilhexilo
DIDP	Ftalato de di-isodecilo
DINP	Ftalato de di-isononilo
DMA	Análise Mecânica Dinâmica
DOP	Ftalato de di-octilo
DSC	Calorimetria Diferencial de Varrimento
ESBO	Óleo de Soja Epoxidado
ESBOTRANS	Óleo de Soja Epoxidado Transesterificado
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
GC – MS	Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa
IV	Infravermelho
OSA	Oligoadipato de Isosorbido
OSS	Oligosuberato de Isosorbido
OVE	Óleos Vegetais Epoxidados
PVC	Poli(cloreto de Vinilo)
SDH	Dihexanoato de Isosorbido

SuBet	Suberina de Bétula
SubHid	Suberina Hidrolisada da cortiça

# Índice de Figuras

---

<i>Figura 1 Imagem SEM do corte transversal da cortiça</i> <sup>[14]</sup> .....	6
<i>Figura 2 Modelo de Bernards para a estrutura da suberina da batata</i> .....	8
<i>Figura 3 Exemplo das estruturas resultantes da despolimerização da suberina</i> <sup>[4]</sup> .....	10
<i>Figura 4 Fórmula de estrutura do PVC (adaptado de [27])</i> .....	12
<i>Figura 5 Estrutura do fosfato de tricresilo (adaptado de [29])</i> .....	13
<i>Figura 6 Modelo de plastificação do PVC proposto por Leuchs</i> <sup>[34]</sup> .....	15
<i>Figura 7 Estrutura do ftalato de dietil-hexilo (DEHP) (adaptado de [40])</i> .....	17
<i>Figura 8 Estrutura geral de um triglicerídeo (onde R1, R2 e R3 são cadeias de ácidos gordos)</i> .....	18
<i>Figura 9 Estrutura de um derivado do cardanol</i> .....	20
<i>Figura 10 Estrutura do isosorbido</i> <sup>[49]</sup> .....	20
<i>Figura 11 Esquema da reacção entre o anel epóxido de um óleo e o HCl do PVC</i> <sup>[11]</sup> .....	21
<i>Figura 12 Imagens correspondentes à misturadora utilizada a) e respectiva câmara de mistura b)</i> .....	26
<i>Figura 13 Sistema de Injecção por molde utilizado para produção de provetes para análises mecânicas</i> .....	27
<i>Figura 14 Termograma de TGA e  DrTGA  do PVC</i> .....	32
<i>Figura 15 Termograma de DSC do PVC comercial</i> .....	32
<i>Figura 16 Estrutura do ESBO (adaptado de [54] )</i> .....	34
<i>Figura 17 Termograma obtido por DSC do ESBO (adaptado de [55])</i> .....	35
<i>Figura 18 Amostra de ESBOTRANS obtido após transesterificação do ESBO</i> .....	35
<i>Figura 19 Espectro de RMN de <sup>1</sup>H do ESBOTRANS em CDCl<sub>3</sub></i> .....	36
<i>Figura 20 Amostras de suberina de a) cortiça e b) casca da bétula</i> .....	38
<i>Figura 21 Termograma de TGA e  DrTGA  da SubHid da cortiça</i> .....	40
<i>Figura 22 Termograma obtido por DSC relativo ao aquecimento e posterior arrefecimento da SubHid</i> .....	41
<i>Figura 23 Termograma de DSC da SuBet (adaptado de [21])</i> .....	41
<i>Figura 24 Amostra do extracto de CondNeg obtida após extracção em DCM do condensado negro</i> .....	42
<i>Figura 25 Termograma de TGA e  DrTGA  do CondNeg</i> .....	43

<i>Figura 26 Difractograma de Raios-x do CondNeg .....</i>	<i>44</i>
<i>Figura 27 Imagem digital dos provetes obtidos em cada formulação .....</i>	<i>46</i>
<i>Figura 28 Termogramas correspondentes a cada formulação de PVC e respectiva derivada.....</i>	<i>48</i>
<i>Figura 29 Termogramas de DSC das várias formulações de PVC.....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 30 Representação gráfica do módulo de Young referente a cada formulação .....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 31 Representação gráfica da tensão máxima referente a cada formulação .....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 32 Representação gráfica da deformação máxima referente a cada formulação...</i>	<i>54</i>

# Índice de Tabelas

---

<i>Tabela 1 Formulações de PVC com os diferentes plastificantes (valores em % em relação à massa de PVC).....</i>	<i>25</i>
<i>Tabela 2 Propriedades físicas do DOP .....</i>	<i>33</i>
<i>Tabela 3 Atribuições dos sinais de RMN de <sup>1</sup>H do ESBOTRANS .....</i>	<i>37</i>
<i>Tabela 4 Componentes identificados em ambas as suberinas (adaptado de [21]).....</i>	<i>39</i>
<i>Tabela 5 Temperaturas de degradação de cada formulação, analisadas por TGA .....</i>	<i>47</i>
<i>Tabela 6 Valores de T<sub>g</sub> observados para cada formulação .....</i>	<i>51</i>
<i>Tabela 7 Valores obtidos nos ensaios mecânicos de cada formulação.....</i>	<i>53</i>



# 1 Introdução

---

O poli(cloreto de vinilo), PVC, é um polímero branco, rígido e quebradiço, comercialmente produzido por polimerização do cloreto de vinilo em suspensão, em emulsão e, menos frequentemente, em massa. Hoje em dia, é um dos termoplásticos mais usados, destacando-se o sector das embalagens, do calçado, da construção civil, dos brinquedos e do revestimento de cabos eléctricos.<sup>[1]</sup>

A larga utilização do PVC deve-se essencialmente às suas características como a durabilidade, resistência à hidrólise, processamento, fácil reciclagem, baixa permeabilidade e à sua capacidade de incorporação de aditivos que provocam alterações nas suas propriedades (nomeadamente mecânicas), permitindo a produção de um grande número de materiais com uma vasta gama de propriedades físicas e químicas. De entre a gama de aditivos que podem ser adicionados, os plastificantes são os que ocupam o lugar de maior destaque e, dentro destes, os ftalatos são os mais usados por possuírem as propriedades mais desejadas. Os ftalatos, porém, têm sido alvo de grande controvérsia por serem considerados tóxicos. Testes efectuados em animais levantaram dúvidas quanto à sua utilização uma vez que estes mostravam provocar danos ao nível dos rins, fígado e pulmões. Como tal, o uso de alguns ftalatos já se encontra proibido na Europa, especialmente em brinquedos e produtos para crianças. O principal problema está associado com a migração dos ftalatos para a superfície dos materiais, podendo penetrar na pele ou por ingestão. Contudo, devido ao seu baixo custo e bom desempenho, plastificantes como o ftalato de di-octilo (DOP) ainda são usados em outras aplicações como as mencionadas acima.<sup>[2-3]</sup>

Neste contexto, torna-se essencial a busca de novos plastificantes que não apresentem toxicidade. Adicionalmente deseja-se também que estes novos materiais sejam preferencialmente biodegradáveis e não sejam provenientes da indústria petroquímica, uma vez que o preço do petróleo sofre constantemente oscilações e os impactos ambientais que advêm da sua exploração, como o caso do efeito de estufa são extremamente alarmantes e preocupantes.



A biomassa é uma alternativa sustentável ao petróleo e dela provêm resíduos animais e vegetais exploráveis de forma sustentável e que podem ser renovados numa escala razoável de tempo.<sup>[4]</sup>

O uso da biomassa como matéria-prima para produção de uma vasta gama de produtos, tal como acontece numa refinaria actual, é um modelo que dá origem ao conceito de biorefinaria. A biorefinaria integra tecnologias de conversão da biomassa para produção de biocombustíveis, energia e biomateriais, podendo ser classificada de acordo com a matéria-prima utilizada e o tipo de processamento.<sup>[5-6]</sup>

A biomassa lenhocelulósica é submetida a um pré-tratamento onde os 3 constituintes principais (lenhina, celulose e hemiceluloses) são separados e independentemente tratados de acordo com a finalidade.<sup>[5, 7]</sup> Aqui são incluídos os resíduos de origem nas indústrias corticeira e pasta e papel e os óleos vegetais.

A cortiça proveniente do sobreiro, *Quercus suber L.*, é um recurso natural, explorado desde há muito tempo. É extraída sob a forma de pranchas por meio de cortes tangenciais e longitudinais efectuados na casca do sobreiro. Industrialmente, as pranchas de cortiça são submetidas a cozimento durante 1 hora, antes de serem processadas de forma a eliminar compostos hidrossolúveis e aumentar a sua espessura e elasticidade. A secagem é posteriormente efectuada ao ar, provocando um aumento do volume na ordem dos 30%. Daqui segue para as fábricas de transformação, onde a de maior qualidade é destinada ao fabrico de rolhas. A conversão da cortiça nos produtos comercializados, origina diversos resíduos tais como o pó de cortiça, o condensado negro e as águas de cozimento. O pó de cortiça é obtido durante a produção de granulados de cortiça para a produção de aglomerados, sendo rejeitado uma vez que não possui uma distribuição de tamanho adequada. O condensado negro é um resíduo da produção de aglomerado negro que envolve o tratamento de partículas de cortiça a temperaturas de 250-500 °C e durante o qual há formação de vapores que vão condensar nos tubos dos autoclaves. Periodicamente este produto é removido e queimado para a produção de energia.<sup>[8-9]</sup>

A *bétula pendula* roth é uma espécie muito utilizada na indústria de pasta de papel no Norte da Europa, originando anualmente uma grande quantidade de resíduos que são utilizados na produção de energia. Entre estes resíduos, a casca externa é muito rica em suberina que pode ser aproveitada e valorizada.<sup>[10]</sup>

Neste contexto, os subprodutos da indústria corticeira bem como a casca externa da bétula constituem fontes de recursos renováveis extremamente interessantes para o desenvolvimento de novos materiais. No presente trabalho, pretende-se testar a possibilidade de uso de componentes da suberina e do condensado negro como plastificantes do PVC uma vez que estes possuem características como ausência de toxicidade, biodegradabilidade, insolubilidade em água e elevada temperatura de degradação adequadas para a maioria das aplicações.

Os óleos vegetais são recursos renováveis desde sempre utilizados uma vez que apresentam um largo número de possibilidades de aplicações.<sup>[4]</sup>

Os óleos vegetais já se utilizam como plastificantes e como estabilizantes de forma a aumentarem a temperatura de degradação do PVC, tendo outras aplicações como lubrificantes, materiais de síntese de polióis e síntese de espumas de poliuretanos. Tal utilização deve-se essencialmente ao elevado peso molecular que os torna plastificantes de baixa volatilidade.<sup>[4, 11-12]</sup>

Neste trabalho pretende-se, portanto, encontrar alternativas “verdes” aos ftalatos como plastificantes, com recurso à biomassa proveniente da indústria corticeira e posterior comparação com outros já existentes como os ftalato de di-octilo (DOP) e um óleo vegetal (óleo de soja epoxidado, ESBO).



## 2 Do sobreiro à cortiça

---

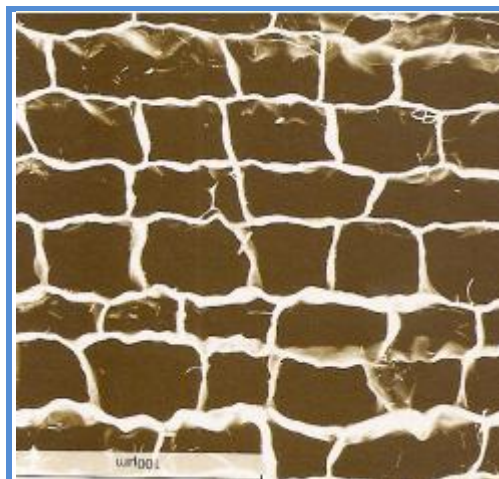
O sobreiro é a única árvore que produz cortiça e as suas condições normais de crescimento requerem verões secos, devem situar-se entre 100 e 300 metros de altitude, a temperatura não deve ser inferior aos 5 °C, o pH do solo deve variar entre 5 e 6 e a sua constituição deve ser rica em azoto, fósforo e potássio.

A origem do sobreiro é uma questão ainda hoje debatida, havendo como possibilidade o Norte de África, a zona sul da Península Ibérica e toda a zona Mediterrânica, ou seja, zonas de clima relativamente seco.

O processo de extracção da cortiça, ou descortiçamento, realiza-se durante o período de maior actividade vegetativa, ou seja, entre Maio e o final de Agosto. Trata-se de um processo cuidadoso e especializado para impedir a morte da árvore.

A cortiça pode ser classificada consoante a sua geração como virgem, secundeira ou amadia. A cortiça virgem é a primeira produzida pelo sobreiro e é caracterizada por um crescimento bastante irregular, com camadas de células onduladas e grande número de canais lenticulares radiais incrustados de impurezas, sendo extraída ao fim de cerca de trinta anos de vida do sobreiro. A cortiça secundeira corresponde à segunda geração de cortiça e é retirada em intervalos iguais ou superiores a nove anos. O tecido celular desta cortiça apresenta um crescimento mais regular embora as camadas anuais ainda apresentem uma disposição ondular. A cortiça amadia é produzida nos anos seguintes à secundeira e retirada pela primeira vez ao fim de quarenta ou cinquenta anos de vida do sobreiro. Apresenta uma estrutura celular homogénea e um número reduzido de pequenos canais lenticulares radiais.<sup>[13-14]</sup> As cortiças virgem e secundeira, devido à sua baixa qualidade, estrutura e superfície irregular, são destinadas à produção de granulados enquanto a cortiça amadia, de maior qualidade, é destinada à produção de rolhas.<sup>[14]</sup>

Morfologicamente, a cortiça é constituída por células prismáticas de paredes finas suberizadas, ocas e fechadas que contêm ar no seu interior (Figura 1). Estas células formam-se no felogénio e crescem alinhadas originando colunas paralelas à direcção radial da árvore.



**Figura 1 Imagem SEM do corte transversal da cortiça** <sup>[15]</sup>

Quando a cortiça é extraída do sobreiro, o felogénio fica exposto à atmosfera o que lhe provoca secagem e morte. Apesar disso, o sobreiro tem capacidade de regenerar o felogénio que se formará no interior do entrecasco, recomeçando a sua actividade reprodutiva. A parte do entrecasco que fica exterior ao novo felogénio vai ser empurrada pelas sucessivas células que se vão formando e que constituem a parte exterior da cortiça designada por raspa. <sup>[16]</sup>

## 2.1 Importância da cortiça em Portugal

O maior desenvolvimento da indústria de transformação da cortiça em Portugal ocorreu após a I Guerra Mundial e, hoje em dia, a sua actividade centra-se essencialmente no distrito de Aveiro. <sup>[8]</sup>

Portugal é o maior produtor e transformador mundial de cortiça sendo por isso o maior importador e exportador, tendo Espanha como seu principal fornecedor e os Estados Unidos da América como principal destino de exportação. Inicialmente a exportação era efectuada de forma tradicional e os produtos eram vendidos com baixo valor acrescentado. Hoje em dia, em Portugal, com o desenvolvimento de novos produtos, como papel de parede e peças de mobília e vestuário, houve um aumento do valor acrescentado. <sup>[17]</sup>

A valorização da cortiça está associada a todas as propriedades que esta contém e a sua defesa, conservação e valorização são uma obrigação da sociedade que dela usufrui. O sobreiro é ecologicamente favorável por uma série de factores pois é um excelente fixador de carbono, o que reduz o efeito de estufa; liberta oxigénio e filtra poeiras e gases nocivos; contribui para a fertilidade dos solos, pois protege-os contra a erosão; ajuda à criação de microclimas amenos através da redução da velocidade dos ventos; cria condições de abrigo, de alimentação e de habitat o que favorece a diversidade biológica e melhora a paisagem com a criação de espaços de lazer o que contribui para a qualidade de vida da população. <sup>[8, 13-14]</sup>

## 2.2 Composição Química da Cortiça

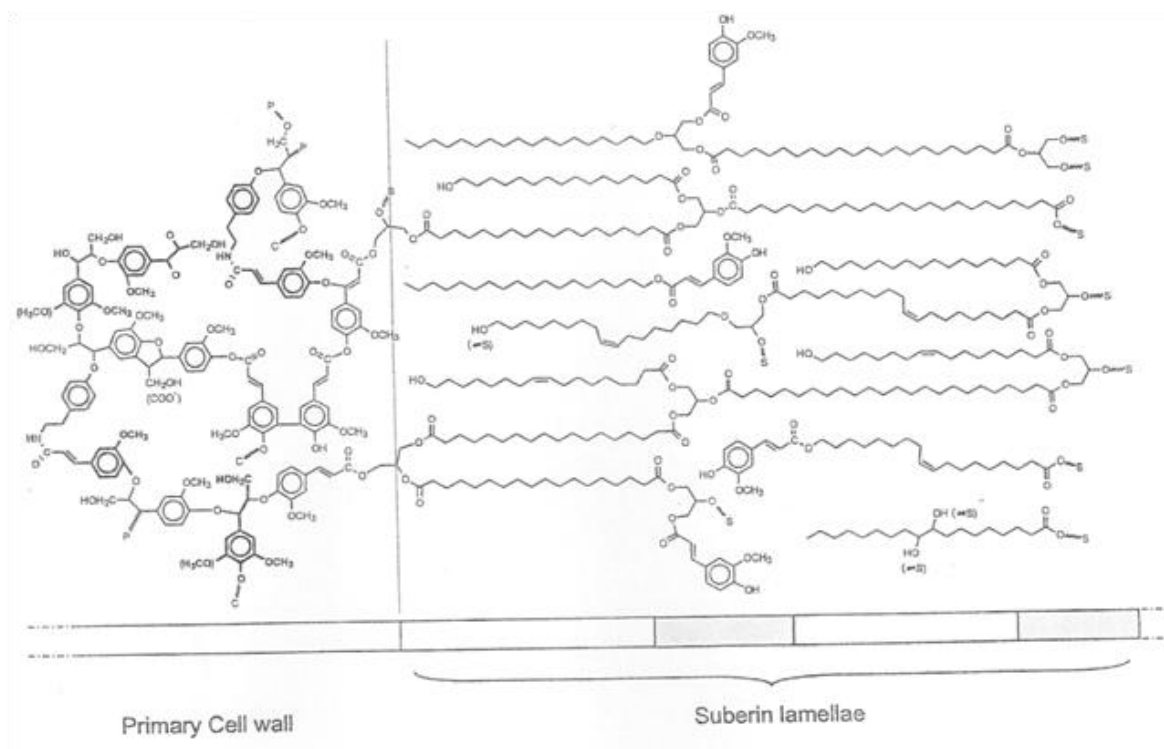
A composição química da cortiça tem sido investigada desde a segunda metade do século XX. <sup>[13]</sup> Um dos motivos destes estudos reside no entendimento das suas propriedades como a elasticidade e a permeabilidade, que dependem largamente de todos os seus constituintes. <sup>[18]</sup> A cortiça amadia é constituída por cerca de 40% de suberina, 22% de lenhina, 20% de polissacarídeos (celulose e hemiceluloses), 15% de extractáveis (ceras e polifenóis) e 1% de cinzas. <sup>[19]</sup> Contudo, a composição química da cortiça depende de factores geográficos, condições do solo e climáticas, origem genética, dimensões da árvore, idade e todas as condições de crescimento. <sup>[18]</sup> Estudos geográficos revelaram que a quantidade de lenhina e de suberina é praticamente a mesma, enquanto que a de extractáveis e polissacarídeos pode variar consoante a região. <sup>[19]</sup>

### Suberina

A suberina é o constituinte mais abundante das células da cortiça (cerca de 40%) e nas plantas tem como principal função servir de barreira protectora, protegendo-as contra ataques externos como de insectos e erosivos. <sup>[4, 13, 20]</sup>

A sua biossíntese e composição química são objecto de estudo desde longa data, com o objectivo de compreender a sua estrutura. <sup>[20]</sup>

Actualmente, a composição da suberina já é conhecida e um modelo proposto para a sua estrutura encontra-se na Figura 2.<sup>[10]</sup>



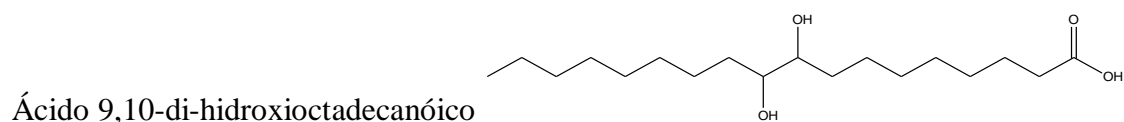
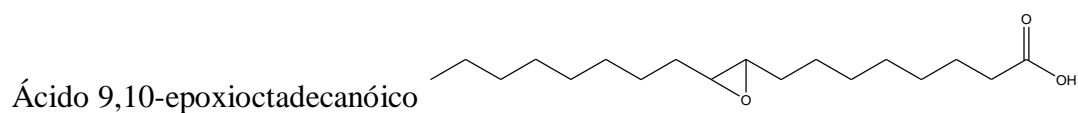
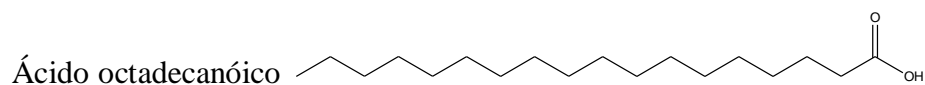
**Figura 2 Modelo de Bernards para a estrutura da suberina da batata** <sup>[21]</sup>

A suberina *in situ* é um polímero reticulado bastante complexo, composto quer por um domínio alifático, quer por outro aromático. Tipicamente, a suberina é isolada recorrendo a reacções de hidrólise ou metanólise alcalina, ocorrendo quebra de ligações do tipo éster. Os produtos de despolimerização têm grupos funcionais hidroxilo e ácido carboxílico (ou éster metílico do ácido carboxílico no caso da metanólise alcalina).

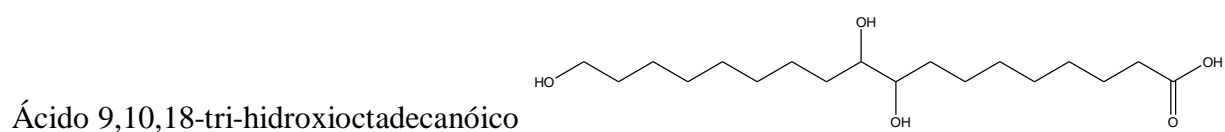
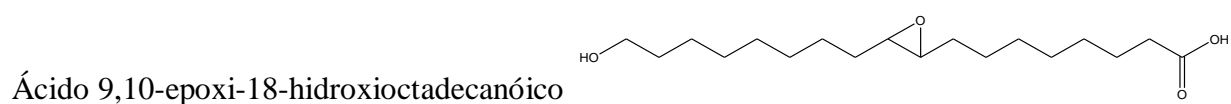
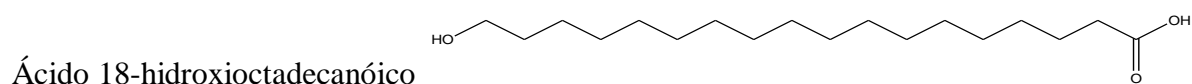
Os componentes mais abundantes são os ácidos  $\omega$ -hidroxialcanóicos e os  $\alpha,\omega$ -alcanedióicos e em menor quantidade, os ácidos alcanóicos, álcoois de cadeia longa e ácido ferúlico (Figura 3).<sup>[22]</sup> As cadeias alifáticas são maioritariamente formadas por número par de átomos de carbono (entre 16 e 24), sendo os de 18 e de 22 os mais comuns.

A análise destes produtos é efectuada com recurso a técnicas cromatográficas e de separação como o GC-MS com posterior análise espectroscópica complementar como o IV e o RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$ .<sup>[23-24]</sup>

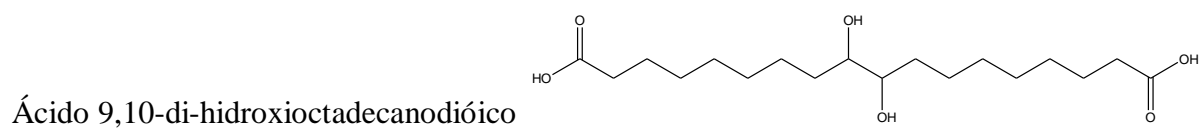
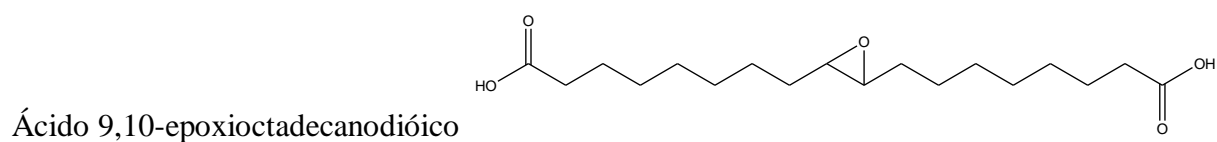
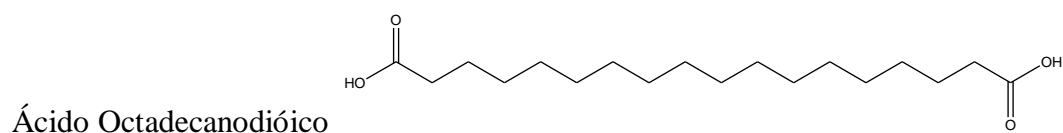
## Ácidos alcanóicos



## Ácidos $\omega$ -Hidroxi alcanóicos



## Ácidos $\alpha,\omega$ Alcanodióicos





## Ácidos Aromáticos

### Ácido ferúlico

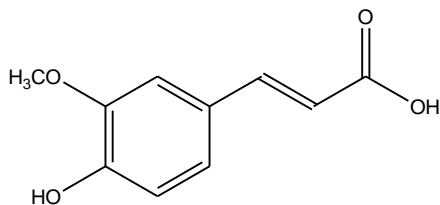


Figura 3 Exemplo das estruturas resultantes da despolimerização da suberina <sup>[4]</sup>

## 2.3 Condensado Negro

Durante as etapas do processo de fabrico de rolhas, onde apenas 25-30% da cortiça é aproveitada, principalmente na preparação e processamento de pranchas de cortiça, há formação de uma grande quantidade de aparas e outros desperdícios como pó, águas de cozedura e condensado negro. <sup>[25]</sup>

O pó de cortiça forma-se durante a produção de granulados de cortiça para posterior fabrico de materiais aglomerados. Como as partículas deste pó possuem uma distribuição de tamanho inadequada para produção de tais aglomerados, são rejeitadas e por isso queimadas. <sup>[4]</sup>

O condensado negro é outro resíduo de cor muito escura e aspecto de alcatrão obtido durante a produção de aglomerados após tratamento da cortiça a temperaturas entre 250-500 °C. É formado durante este tratamento térmico, por condensação dos vapores nos tubos dos autoclaves. Na análise química do aglomerado obtido após aquecimento a 300 °C verifica-se que a principal alteração da sua composição consiste na diminuição da quantidade de suberina, revelando a sua maior termodegradabilidade face aos restantes constituintes da cortiça. <sup>[4, 9, 26]</sup>

### 3 Bétula

---

A bétula é uma árvore de tamanho pequeno ou médio, característica de climas temperados do norte da Europa e do sudoeste da Ásia.

No norte da Europa a bétula é a espécie de árvore mais importante para exploração industrial. Na Estónia, 31% das florestas são constituídas por diferentes espécies de bétula, tratando-se de uma árvore de crescimento rápido.<sup>[27]</sup>

Na Finlândia, é também uma das árvores mais abundantes, representando 4% do volume total. A sua madeira é fundamentalmente utilizada como fonte de energia e para a produção de pasta e de madeira serrada.

Na indústria de pasta de papel, a casca da bétula é um subproduto utilizado como fonte energética.

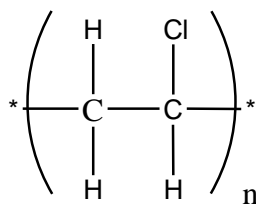
No entanto, é constituída por compostos de elevado valor acrescentado que podem ser classificados nas suas famílias maioritárias: suberina (30-60%), lenhina (15-30%), polissacarídeos (~30%) e extractáveis (20-40%).

Resultados relativos à composição da suberina que a constitui, revelam uma composição química qualitativamente semelhante à já referida para a cortiça sendo o ácido 9,10 epoxi-18-hidroxiocetadecanóico o composto maioritário identificado. Na discussão de resultados deste trabalho, apresentam-se os restantes componentes que já foram identificados.

## 4 Policloreto de Vinilo (PVC)

---

O PVC, policloreto de vinilo, (Figura 4) é um dos três polímeros mais usados a nível mundial, seguindo o poliestireno e o polietileno.<sup>[28]</sup> A presença de cloro na estrutura do PVC torna-o polar o que aumenta a sua afinidade e a possibilidade de mistura com uma vasta gama de aditivos.<sup>[3]</sup>



**Figura 4** Fórmula de estrutura do PVC (adaptado de [29])

O PVC é relativamente instável ao calor e à luz. A primeira manifestação de degradação é a alteração da sua cor que passa de branco a amarelo pálido, seguindo-se laranja, castanho e, por fim, preto. A degradação do PVC provoca alterações nas propriedades eléctricas e mecânicas dos materiais.<sup>[2]</sup>

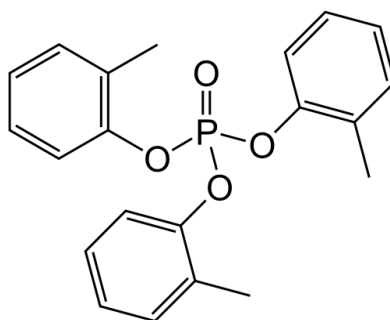
### 4.1 Breve história do PVC

O cloreto de vinilo, monómero base do PVC, foi sintetizado em 1835 por Liebig e Regnault, sendo um gás à temperatura ambiente com ponto de ebulição de -13,5°C.<sup>[30]</sup>

Em 1910, Zacharias e Klate investigaram a base para a produção industrial do PVC, não estando no entanto viabilizada devido à falta de estabilidade térmica.<sup>[30]</sup>

Em 1926, W. Semon descobriu nos Estados Unidos que, misturando o PVC com fosfato de tricresilo (Figura 5) ou ftalato de dibutilo, hoje conhecidos como plastificantes, era possível processá-lo e torná-lo altamente flexível. O problema da baixa estabilidade ao calor do PVC com estes plastificantes, foi posteriormente superado com o desenvolvimento de uma série de compostos organometálicos e sais baseados

principalmente em chumbo, cádmio, bário, zinco, cálcio e estanho, com propriedades de estabilização dos intermediários responsáveis pelas reações de degradação térmica. Com isso, deu-se início à produção comercial do PVC. Após a sua descoberta e produção nos Estados Unidos, os alemães começaram a produzi-lo nos anos 30, enquanto a produção britânica teve início nos anos 40.<sup>[30]</sup>



**Figura 5 Estrutura do fosfato de tricresilo (adaptado de [31])**

A polimerização por emulsão do cloreto de vinilo teve início em 1930 e hoje 12 a 15% da produção total do PVC é obtida por este tipo de polimerização sendo a restante por suspensão.<sup>[32]</sup>

Actualmente, o PVC é o segundo polímero termoplástico mais consumido em todo o mundo com 27 milhões de toneladas no ano de 2001, sendo a capacidade mundial de produção de resinas de PVC estimada em cerca de 31 milhões de toneladas por ano.<sup>[32]</sup>

## 4.2 Plastificantes

Os plastificantes são introduzidos num material polimérico quando se pretende aumentar a sua maleabilidade ou flexibilidade e reduzir a viscosidade do sistema, aumentando a mobilidade das moléculas.<sup>[33]</sup> Para uma dada flexibilidade, são geralmente necessárias diferentes concentrações de diferentes plastificantes.

A compatibilidade é uma característica essencial do plastificante. Os plastificantes mais importantes são aqueles que são compatíveis com o polímero em toda a sua composição sob todas as condições, sendo conhecidos como plastificantes primários. Os plastificantes secundários, são compatíveis apenas numa gama limitada de concentrações,

apesar dessa gama poder ser alargada pela incorporação adicional de plastificantes primários.

A adição do plastificante cria um volume livre entre as moléculas de polímero e de plastificante, provocando uma diminuição da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), tornado o material mais maleável. <sup>[1]</sup>

A  $T_g$  depende de propriedades da amostra como a regularidade ao longo da cadeia dos componentes que a constituem, a flexibilidade da estrutura, a intensidade das forças intermoleculares, o peso molecular e o número de ramificações. Um composto de cadeia flexível tende a ter  $T_g$  mais baixa que um de cadeia rígida e se as forças intermoleculares forem fortes a  $T_g$  será maior relativamente ao de forças intermoleculares fracas. De um modo geral, compostos com elevado peso molecular possuem elevada  $T_g$ . Deve-se, portanto, ter em conta estes factores para que o composto escolhido para plastificante tenha o valor da  $T_g$  numa gama de temperaturas “ideal”. <sup>[34-35]</sup>

A  $T_g$  apenas é característica em estruturas poliméricas com domínio amorfo e corresponde à temperatura à qual estas adquirem mobilidade parcial. Polímeros totalmente cristalinos (difíceis de encontrar na prática) possuem temperatura de fusão ( $T_f$ ) mas não apresentam  $T_g$  devido à ausência de cadeias desordenadas e polímeros semi-cristalinos (com domínio amorfo e cristalino) podem possuir ambas as temperaturas. A temperatura de cristalização pode ocorrer em polímeros com domínio amorfo após a  $T_g$  uma vez que devido ao aumento da mobilidade, as cadeias podem cristalizar. <sup>[34-35]</sup>

Quimicamente, a acção do plastificante consiste em diminuir a intensidade de interacções, forças de Van der Waals, entre as cadeias do polímero, conferindo rigidez elevada ao PVC. O plastificante ao diminuir as forças de Van der Waals, reduz a atracção intermolecular e, consequentemente, aumenta a flexibilidade das cadeias poliméricas, provocando alterações nas condições de processamento e propriedades do produto final como a dureza e flexibilidade. <sup>[33]</sup>

Na Figura 6 observa-se o modelo de plastificação proposto por Leuchs. Após a inserção do plastificante, neste caso um ftalato, entre as cadeias de PVC, verifica-se que as interacções entre as cadeias poliméricas são minimizadas. <sup>[36]</sup>

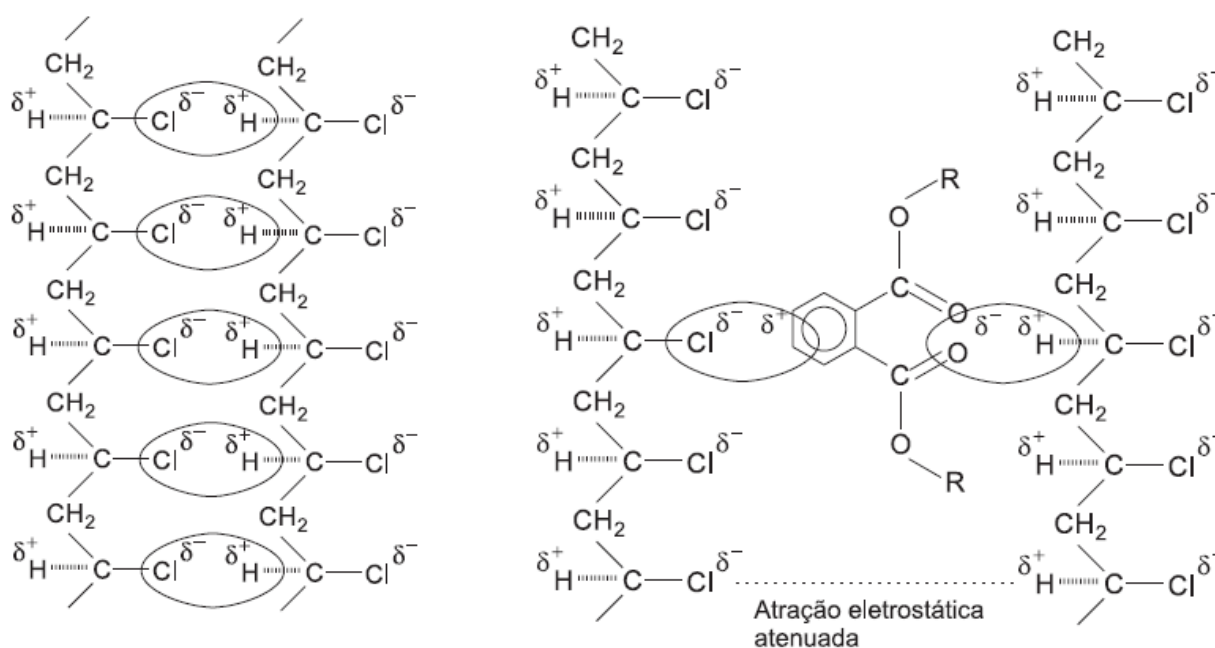


Figura 6 Modelo de plastificação do PVC proposto por Leuchs <sup>[36]</sup>

Para um plastificante ser eficaz com o PVC, ambos têm de estar intimamente misturados numa forma termodinamicamente estável, ou seja, ser totalmente compatível. Com resinas orgânicas, o processo de mistura é vulgarmente feito por aquecimento, antes da resina se dissolver no plastificante ou o plastificante se dissolver na resina. A mistura resultante é posteriormente arrefecida. Alternativamente, a resina e o plastificante podem ser misturados por dissolução num solvente comum sem aquecimento, seguido da eliminação do solvente por evaporação.<sup>[29]</sup>

## 4.2.1 Características de um plastificante

Quando se escolhe o plastificante tem de se ter em conta alguns aspectos gerais tais como a polaridade, a migração para o exterior, a baixa inflamabilidade e volatilidade, a não toxicidade, a ausência de cor e de odor, resistência térmica e aos raios UV, boas características de processamento e baixo custo.<sup>[37]</sup>

A primeira característica a ser considerada é a presença de grupos polares e apolares. Um composto deste tipo fornece volume livre, contribui para efeitos de

blindagem e promove a lubrificação. O grupo carbonilo de um éster ou em menor extensão um anel aromático, são exemplos de grupos polares enquanto uma cadeia alifática de um éster é exemplo de um grupo apolar. É de notar que se o plastificante for muito polar pode destruir a fracção cristalina do PVC e se for muito apolar pode promover problemas de compatibilidade.<sup>[38]</sup>

Outro aspecto bastante importante está relacionado com a migração do plastificante para o exterior de onde podem advir problemas como a modificação da flexibilidade do produto e a inerente contaminação do que estiver em contacto com o PVC. Por este motivo, diversos testes de migração já foram realizados.<sup>[37-39]</sup> Os factores que afectam a migração dos plastificantes incidem em características principais tais como:

- O tipo de polímero, o seu peso molecular e a sua compatibilidade com o plastificante;
- O tipo e concentração de plastificante. Tanto a polaridade como o número de ramificações, afectam o processo de migração;
- O processo de plastificação e a homogeneidade do produto;
- As condições do teste de migração (tipo de contacto, tempo, temperatura, amostra de polímero).

Devido ao grande número de factores envolvidos, torna-se difícil determinar experimentalmente a extensão da migração. Em geral, trata-se da monitorização da alteração da massa, propriedades mecânicas, onde o resultado depende muito do método utilizado.<sup>[38]</sup>

## 4.2.2 Tipos de plastificantes

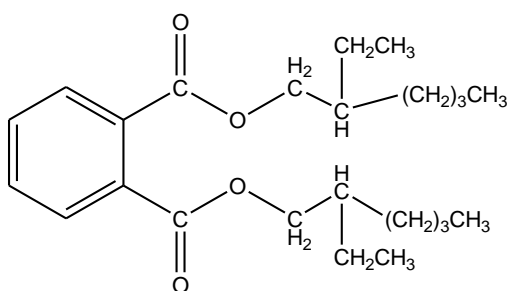
Na sua maioria, os plastificantes mais comuns para o PVC são ésteres. A razão para tal, consiste no facto de poder ser produzida uma enorme quantidade de estruturas, recorrendo-se a processos simples e pouco dispendiosos. Os grupos éster são, também, os que mostram possuir maior compatibilidade com o PVC. Como tal, os ftalatos são os mais utilizados uma vez que possuem as características necessárias e devido ao baixo custo.<sup>[40]</sup>

Como visto anteriormente, existem também plastificantes provenientes de fontes naturais, sendo os mais conhecidos produzidos pela epoxidação de óleos vegetais ou de outros ésteres insaturados.<sup>[12]</sup>

Neste estudo, apenas se fará uma abordagem aos ftalatos, por serem os mais utilizados com o PVC e os que geram maior controvérsia actualmente<sup>[41]</sup> e aos óleos vegetais uma vez que se tratam de produtos naturais e biodegradáveis<sup>[39]</sup>.

## Ftalatos

Os ftalatos, ésteres do ácido ftálico, têm dominado a tecnologia dos plastificantes desde 1930. Por muitos anos, o ftalato de dietil-hexilo (Figura 7), DEHP, foi o mais utilizado na indústria e com grande aplicação, por exemplo, na área da medicina.



**Figura 7** Estrutura do ftalato de di-octilo (DOP) (adaptado de [42])

Em 2003 eram usadas mais de 800 000 toneladas de ftalatos na Europa Ocidental, não apenas o DOP como também o ftalato de di-isononilo (DINP) e o ftalato de di-isodecilo (DIDP)<sup>[41]</sup>.

Por razões termodinâmicas, os ftalatos tendem a migrar para a superfície das formulações de PVC quer por contacto com o ar, líquidos e/ou materiais sólidos absorventes, o que pode levar a uma diminuição das propriedades iniciais como a perda de flexibilidade. Consequentemente, a migração também pode promover a contaminação de tecidos e de órgãos dos seres vivos<sup>[43]</sup>, como seja no caso de brinquedos que os bebés levam à boca por longos períodos de tempo. Em estudos realizados foi verificado que o DOP pode produzir efeitos tóxicos adversos quando exposto à saúde animal, podendo mesmo ser um agente cancerígeno.<sup>[41-42]</sup>

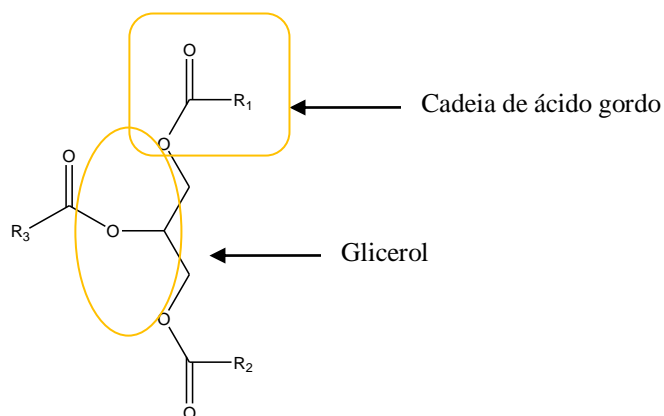


Foi realizado recentemente um trabalho baseado na relação entre as embalagens de alguns géis de banho que continham bonecos de plástico no seu interior e o risco que tal provocava no consumidor. Tais embalagens e ofertas são constituídas por PVC que pode conter grandes quantidades de plastificante nomeadamente ftalatos. Após 6 meses de armazenamento dos géis, a análise da quantidade de ftalatos existente revelou um aumento entre 0,02 e 1,3%. Tal facto sugere que houve migração dos ftalatos da embalagem para os géis.<sup>[44]</sup> Este estudo é apenas exemplificativo de uma possível exposição diária aos ftalatos por parte dos consumidores.

## Óleos Vegetais

Os óleos vegetais representam um dos principais produtos extraídos das plantas, podendo estar presentes em diferentes partes como nas flores, folhas, madeira, nos ramos, galhos e frutos. A maior produção anual corresponde à soja, palma e colza/canola.<sup>[4]</sup>

São constituintes de uma ampla família de compostos denominados lipídios. Os seus constituintes maioritários são os triglicerídeos, quimicamente classificados como triésteres de ácidos gordos do glicerol (Figura 8).<sup>[4]</sup>



**Figura 8** Estrutura geral de um triglicerídeo (onde R1, R2 e R3 são cadeias de ácidos gordos)

Os ácidos gordos presentes nos óleos vegetais mais comuns são compostos de cadeia linear com número par de átomos de carbono (16-22) que possuem ligações duplas

carbono-carbono, maioritariamente em configuração *cis*. Alguns casos possuem outros grupos funcionais como epóxido e hidroxilo na vizinhança nas ligações duplas.

As propriedades físicas e químicas dos óleos dependem da distribuição dos ácidos gordos bem como o número de ligações duplas e a posição que ocupam ao longo da cadeia alifática. [4, 45]

As ligações duplas, os grupos éster e as posições alílica e  $\alpha$ -carbonílicas são zonas reactivas presentes nos triglicerídeos onde podem ocorrer reacções químicas. Nos últimos anos tem havido um aumento do interesse em modificações ao longo da cadeia, principalmente no que respeita à funcionalização das duplas ligações com o objectivo de se obter compostos diferentes e de maior valor. [46]

As reacções de epoxidação são preferencialmente, à escala industrial, *in situ* com ácido perfórmico na presença de ácido sulfúrico como catalisador. Os óleos vegetais epoxidados aplicam-se, por exemplo, como estabilizantes para o PVC. [46-47]

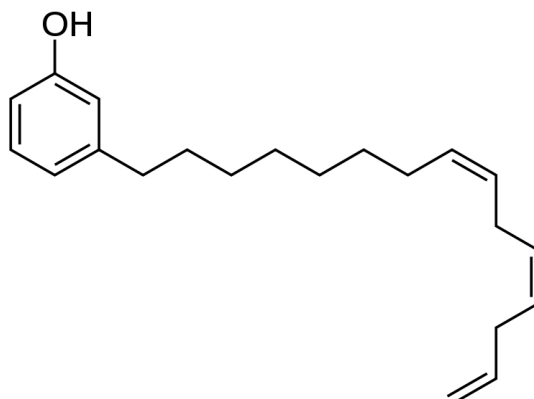
O óleo de soja é muito utilizado na indústria dos polímeros, principalmente sob a forma epoxidada. [48]

O óleo de soja epoxidado, ESBO, é usado como plastificante e como estabilizante em polímeros plásticos como o PVC, devido ao seu teor em grupos epóxido. Como estabilizante, o ESBO pode minimizar a degradação UV das resinas de PVC impedindo que o plástico se torne quebradiço. Como plastificante, pode ser usado, por exemplo, em embalagens alimentares. [49]

### 4.2.3 Outras alternativas aos plastificantes convencionais

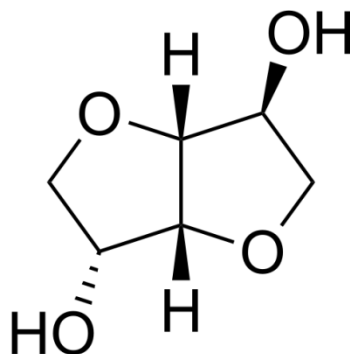
De forma a encontrar alternativas provenientes de fontes renováveis foi publicado recentemente um estudo onde se pretendia substituir os ftalatos, nomeadamente o DEHP, por derivados do cardanol (como o da Figura 9), obtido a partir da casca de caju, como plastificante para o PVC. A partir do cardanol foram obtidos o acetato de cardanol, por esterificação do grupo hidroxilo do cardanol e o acetato de cardanol epoxidado, por subsequente epoxidação das cadeias insaturadas laterais. Dos resultados obtidos conclui-se

que o acetato de cardanol é parcialmente miscível em PVC enquanto o acetato de cardanol epoxidado é completamente miscível em PVC. Análises reológicas e mecânicas mostraram que o acetato de cardanol pode substituir o DOP como plastificante do PVC. <sup>[50]</sup>



**Figura 9** Estrutura de um derivado do cardanol

Outro trabalho relevante consistiu na síntese de oligômeros de isosorbido (Figura 10) como o oligoadipato de isosorbido (OSA), oligosuberato de isosorbido (OSS) e o dihexanoato de isosorbido (SDH), como alternativa de fontes renováveis aos ftalatos. Os oligômeros foram usados como plastificantes do PVC e os resultados comparados com os obtidos para a mistura de PVC com o ftalato de di-isooctilo (DIOP). Dos resultados obtidos foi concluído que as misturas de PVC e SDH possuíam comportamento semelhante às que contêm a mesma quantidade de DIOP. Os resultados obtidos permitiram concluir, portanto, que qualquer um dos oligômeros sintetizados pode ser utilizado como plastificante para o PVC. <sup>[51]</sup>



**Figura 10** Estrutura do isosorbido <sup>[51]</sup>

## 4.3 Estabilizantes

O PVC é caracterizado pela sua baixa estabilidade térmica. A degradação ocorre a temperaturas relativamente baixas, que variam entre 160 e 240 °C. Este processo produz libertação de cloreto de hidrogénio e é acompanhado pela mudança de cor passando pelo amarelo até ao preto. Em consequência, torna-se necessária a utilização de estabilizantes térmicos que devem ser adicionados ao PVC. Os diferentes tipos de estabilizantes disponíveis têm como principal função capturar e estabilizar os iões cloreto, impedindo a propagação da reacção. Assim, o estabilizante térmico não actua de forma a impedir a degradação mas sim no controlo da formação de HCl, impedindo que a degradação atinja ponto tal que altere as propriedades fundamentais do polímero.

Os mais utilizados são os sais de metais do segundo grupo da tabela periódica como o cálcio, o magnésio e o bário e metais de transição como o zinco. Estes sais devem ser suficientemente básicos de forma a neutralizarem o efeito do HCl.

Outros estabilizantes são, como visto anteriormente, compostos com grupos epóxido, que neutralizam o HCl através do grupo oxirano, inibindo a degradação térmica (Figura 11).<sup>[12, 52-53]</sup>

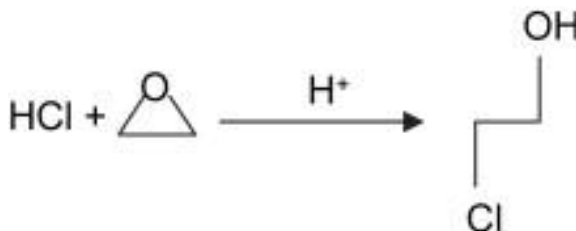


Figura 11 Esquema da reacção entre o anel epóxido de um óleo e o HCl do PVC<sup>[12]</sup>



## 5 Parte Experimental

---

Nesta secção pretende-se descrever os materiais e procedimentos experimentais utilizados na extracção da suberina da cortiça, transesterificação do óleo de soja epoxidado e na preparação das amostras de PVC plastificadas com os diferentes materiais testados. Apresentam-se ainda todas as técnicas de caracterização utilizadas nas diferentes partes do trabalho.

### 5.1 Materiais

A cortiça foi fornecida pela *Corticeira Amorim* (Herdade da Moinhola, Portugal) e posteriormente moída (num moinho Retsch SK) e peneirada de forma a seleccionar a fracção de granulometria de 40-60 mesh. A suberina extraída da *Bétula pendula Roth* foi cedida pelo professor Bjarne Holmbom (Universidade de Turku) e o condensado negro pela *Amorim Revestimentos*.

O óleo de soja epoxidado (ESBO) foi adquirido à Shandong Longkou Longda.

O PVC, de elevado peso molecular, foi adquirido à Sigma-Aldrich.

Todos os outros reagentes e solventes foram utilizados como recebidos: ftalato de dioctilo (DOP) (Sigma Aldrich), ácido Esteárico (José Manuel Vaz Pereira), estearatos de cálcio e zinco (Sigma Aldrich), hidróxido de potássio (Acros Organics), metóxido de sódio (Sigma Aldrich), etanol (Panreac), éter etílico (Rediel-de Haën), diclorometano (Fischer Scientific, metanol (Fischer Scientific), clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ , 99,8 atom%D) fornecido pela Acros, n-tetracosano (Fluka), piridina (Panreac), N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (Acros) e o trimetilclorosilano (Sigma Aldrich).

## 5.2 Procedimento Experimental

### 5.2.1 Extracção da suberina da cortiça por hidrólise alcalina

20g de cortiça, 66g de KOH, 1800 ml de etanol e 200 ml de água foram adicionados a um balão de fundo redondo que posteriormente foi colocado sob refluxo durante 90 minutos. Após arrefecimento, filtrou-se a mistura reaccional e ao filtrado obtido foi adicionado HCl 2M até pH 2. De seguida, procedeu-se à evaporação do etanol e à solução aquosa resultante adicionou-se éter etílico e efectuou-se uma extracção líquido – líquido. Posteriormente, removeu-se parte do solvente no evaporador rotativo e à solução resultante adicionou-se água destilada e efectuou-se nova extracção. Finalmente, evaporou-se todo o éter etílico até à secura tendo-se obtido a suberina despolimerizada como um resíduo viscoso de cor acastanhada.

### 5.2.2 Transesterificação do óleo de soja epoxidado

A um balão de fundo redondo de 250 mL foram adicionadas 50 g de ESBO, 0,5 g de metóxido de sódio e 15 mL de metanol. A mistura foi deixada a 50 °C durante 2 horas. De seguida o metanol foi evaporado e procedeu-se à extracção da fase aquosa com diclorometano. A fase orgânica foi recolhida e o solvente removido até à secura. O resíduo de óleo transesterificado obtido era viscoso e de coloração branco opaco.

### 5.2.3 Extracção dos compostos lipofílicos do condensado negro

Uma amostra de cerca de 50 g de condensado negro foi extraída em Soxhlet com 600 mL de diclorometano durante 10 h e posteriormente o solvente foi removido no evaporador rotativo. A fracção solúvel em solvente orgânico e enriquecida em oligómeros de suberina foi obtido na forma de um resíduo escuro e viscoso.

## 5.2.4 Preparação das Misturas de PVC com diferentes plastificantes

As misturas de PVC com diferentes plastificantes, ftalato de di-octilo (PVC-DOP), óleo de soja epoxidado (PVC-ESBO), óleo de soja epoxidado transesterificado (PVC-ESBOTRANS), componentes de suberina de bétula (PVC-SuBet), componentes de suberina de cortiça (PVC-SubHid) e componentes de condensado negro (PVC-CondNeg) foram efectuadas de acordo com os valores da Tabela 1.

As formulações foram realizadas numa misturadora Plastograph EC Brabender como a apresentada na Figura 12.

A inserção de cada componente foi efectuada com recurso a um sistema de alimentação próprio (Figura 12 a) e a mistura decorreu à temperatura de 160 °C, durante 12 minutos e a uma velocidade de 50 rpm numa câmara de mistura (Figura 12 b).

Posteriormente, cada amostra de PVC/plastificante foi retirada da misturadora, cortada em pequenos pedaços e introduzida num sistema de injeção por molde *HAAKE Mini Jet* (Figura 13) para preparação de provetes para ensaios de tração (segundo a norma *ISO 527-2-5A*).

Após introdução das amostras no cilindro da injectora, à temperatura de 170 °C, foi aplicada uma pressão de 400 bar durante 10 s e de 200 bar nos 5 s seguintes. O molde encontrava-se a uma temperatura de 130 °C.

**Tabela 1 Formulações de PVC com os diferentes plastificantes (valores em % em relação à massa de PVC)**

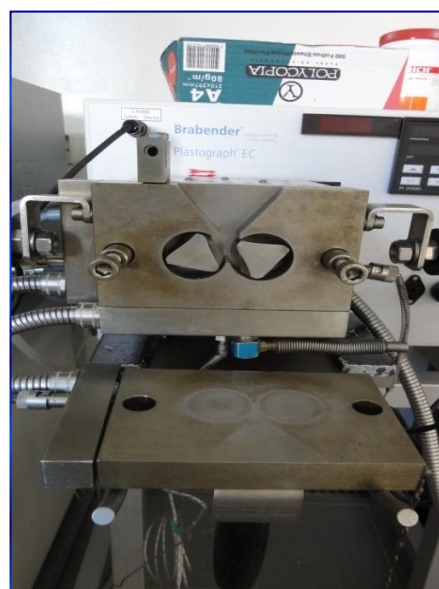
Formulações	1 PVC-DOP	2 PVC-ESBO	3 PVC-ESBOTRANS	4 PVC-SuBet	5 PVC-SubHid	6 PVC-CondNeg
Ácido Esteárico	1	1	1	1	1	1
Estearatos de Ca/Zn 1/1	1	1	1	1	1	1



DOP	30	-	-	-	-	-
Óleo de soja epoxidado	-	30	-	-	-	-
Óleo de soja epoxidado transesterificado	-	-	30	-	-	-
Suberina de bétula	-	-	-	30	-	-
Suberina de cortiça	-	-	-	-	30	-
Extracto de condensado negro	-	-	-	-	-	30



a) 1. Câmara de mistura 2. Fonte de alimentação



b)

**Figura 12** Imagens correspondentes à misturadora utilizada a) e respectiva câmara de mistura b)

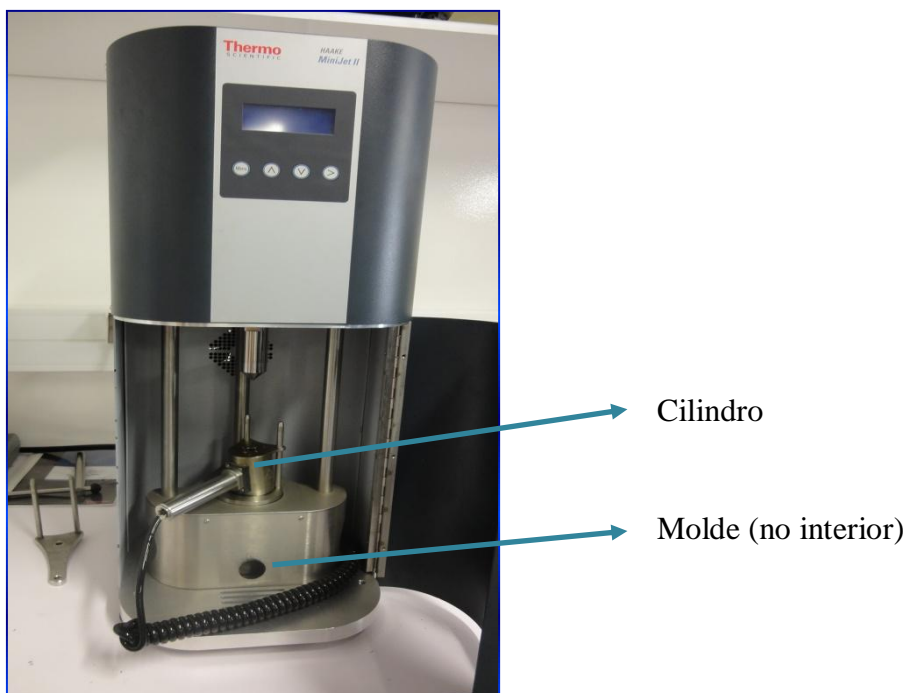


Figura 13 Sistema de Injeção por molde utilizado para produção de provetes para análises mecânicas

## 5.3 Técnicas de Caracterização

### Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do óleo de soja epoxidado e transesterificado foi obtido num espectrómetro Brüker AMX 300 a operar a 300 MHz. O solvente deuterado utilizado foi clorofórmio. Os desvios químicos ( $\delta$ ) foram registados em partes por milhão (ppm) relativamente ao tetrametilsilano ( $\text{Me}_4\text{Si}$ ).

### Cromatografia Gasosa – Espectrometria de Massa (GC-MS)

As análises de GC-MS foram realizadas num cromatógrafo Trace GC Ultra 2000 equipado com um detector de massa selectivo DSQ II e uma coluna capilar J&W DB-1 (30 m x 0.32 mm de diâmetro interno e espessura de filme de 0.25  $\mu\text{m}$ ). O gás de arraste utilizado foi o Hélio a um caudal de 35 cm/s.

Nestas análises, a temperatura inicial foi de 80 °C por 5 minutos sendo posteriormente aumentada até atingir os 285 °C a uma velocidade de 4 °C/min. Manteve-se

esta temperatura por mais 15 minutos. A temperatura do injector era 250 °C, a da linha de transferência 285 °C e a razão de split 1:50. O espectrómetro de massa operou em modo de impacto electrónico com uma energia de 70 eV e os dados recolhidos a uma velocidade de 1 scan/min num intervalo de m/z entre 30 e 800. A fonte iónica manteve-se a 200 °C.

#### Análise de difracção de raios-X (XRD)

Os difractogramas foram adquiridos num difractómetro Phillips X'pert MPD à temperatura ambiente, com radiação Cu-K $\alpha$ , numa gama de 2 $\theta$  entre 3 e 50 ° e com um passo de 0.04 ° e tempo por passo de 50 s.

#### Análise Termogravimétrica (TGA)

Os termogramas foram obtidos num analisador Shimadzu TGA 50. As amostras foram colocadas em cadinhos de platina e aquecidas desde a temperatura ambiente até a um máximo de 800 °C, em fluxo de azoto (20 mL/min) e a uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min.

#### Análise por Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

As análises de DSC da suberina e do pó de PVC comercial foram efectuadas num Calorímetro Diferencial de Varrimento de Compensação de Potência Diamond DSC da Perkin Elmer. As amostras foram colocadas em cápsulas de alumínio fechadas hermeticamente (pressão interna de 3 bar). Os ensaios foram realizados sob atmosfera de azoto com fluxo de 40 mL/min no intervalo de temperaturas entre -90 a 120 °C, com velocidade de varrimento de 20 °C/min. Os valores das transições foram calculados com base na intersecção das tangentes à curva.

As análises de DSC das formulações de PVC-plastificante foram efectuadas num Calorímetro Diferencial de Varrimento de Compensação de Potência Diamond DSC 822 Mettler Toledo. As condições de análise foram iguais às anteriores. O valor da T<sub>g</sub> foi calculado com base na temperatura onset do início da transição.

#### Ensaio Mecânicos

Os ensaios mecânicos das formulações de PVC foram realizados num equipamento MTS modelo Insight 10. Os provetes foram presos a uma garra fixa e a outra móvel, o

ensaio decorreu à velocidade média de 300 mm/min, sob uma força de 10 kN e com um máximo de 4 réplicas por formulação.



## 6 Resultados e discussão

---

O presente trabalho encontra-se dividido em 2 partes. Na primeira parte, procedeu-se à caracterização do PVC comercial, à obtenção de algumas amostras a testar como plastificantes do PVC, nomeadamente por extracção dos componentes da suberina da cortiça por hidrólise alcalina, transesterificação do óleo de soja epoxidado, extracção Soxhlet dos componentes lipofílicos do condensado negro e à caracterização destas.

Plastificantes já utilizados em formulações de PVC, nomeadamente o ftalato de di-otilo e o óleo de soja epoxidado, foram também utilizados neste trabalho, onde a sua discussão foi baseada apenas na literatura. Este procedimento foi efectuado para posterior comparação com os novos plastificantes.

Numa segunda etapa, procedeu-se à produção de diversas formulações de PVC e plastificantes com posterior avaliação de propriedades térmicas e mecânicas.

### 6.1 Parte I Descrição geral do PVC e dos plastificantes

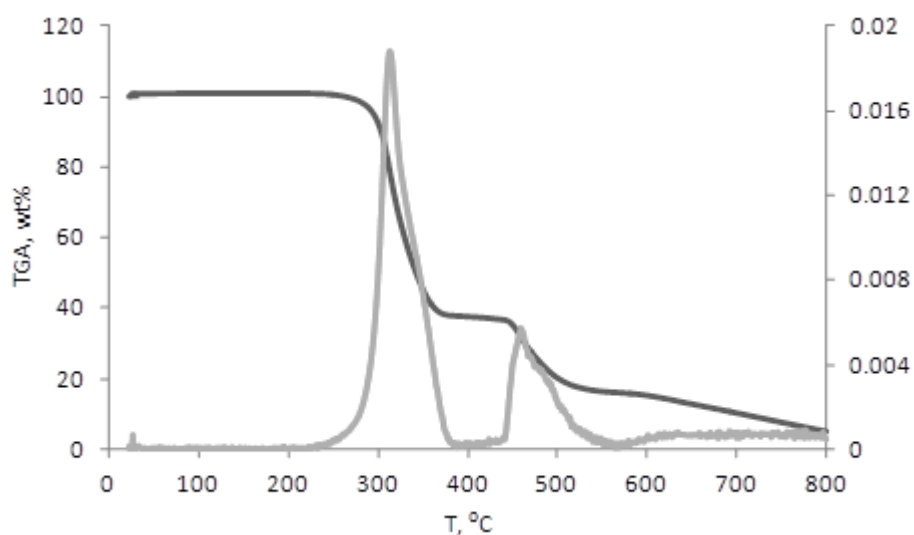
Como visto anteriormente, os plastificantes a serem utilizados com o PVC, devem possuir determinadas características para que cumpram os requisitos necessários.

Perante as características globais vistas, efectuou-se uma análise geral a cada um dos componentes que se utilizaram neste trabalho como plastificantes do PVC bem como do pó de PVC comercial para posterior interpretação/comparação dos resultados obtidos em cada uma das formulações.

#### 6.1.1 Caracterização do PVC comercial

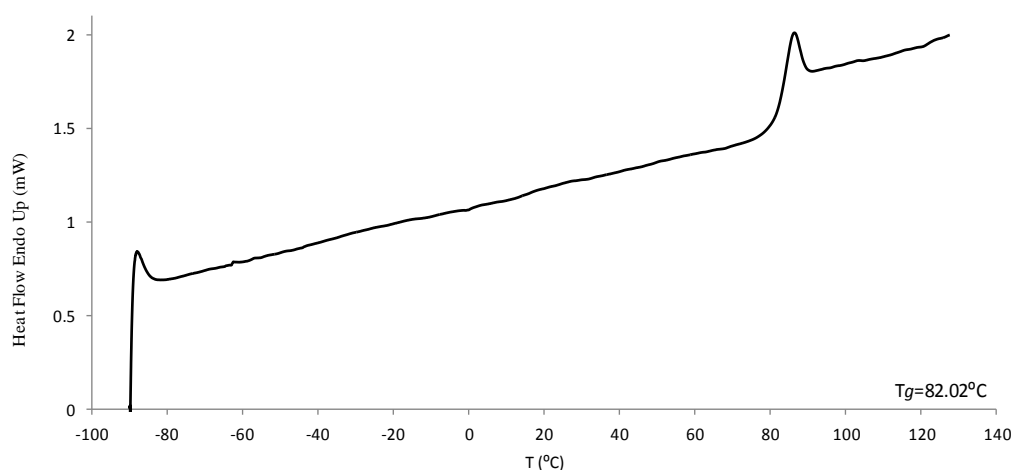
A análise termogravimétrica do pó de PVC comercial foi efectuada de forma a conhecer-se o seu perfil de degradação antes da plastificação para posterior comparação.

A degradação térmica do PVC (Figura 14) é um processo constituído por 2 fases. A primeira ocorre a cerca dos 300 °C e envolve a eliminação de HCl, resultando na formação de intermediários com ligações duplas conjugadas (polienos). A segunda fase ocorre a partir de 460 °C quando se inicia a degradação dos polienos e isomerização. As temperaturas observadas são comparáveis com a literatura.<sup>[54-55]</sup>



**Figura 14** Termograma de TGA e |DrTGA| do PVC

Por análise do termograma de DSC do PVC comercial utilizado (Figura 15), verifica-se que o valor de  $T_g$  é de cerca de 82 °C, o que está perfeitamente de acordo com os dados fornecidos pela literatura.<sup>[54-55]</sup>



**Figura 15** Termograma de DSC do PVC comercial

## 6.1.2 Descrição geral de componentes a utilizar como plastificantes

### 6.1.2.1 Ftalato de di-octilo (DOP)

O DOP (Figura 7) com as propriedades físicas presentes na Tabela 2 é um dos plastificantes mais usados uma vez que possui características desejáveis como a insolubilidade em água, estabilidade ao calor e à luz ultravioleta, ausência de cor e compatibilidade com o PVC.

**Tabela 2 Propriedades físicas do DOP**

Ponto de fusão (°C)	-50
Ponto de ebulição (°C)	384
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,985 a 25 °C
Peso molecular (g/mol)	390,56

Uma das desvantagens do DOP consiste no seu baixo peso molecular uma vez que se considera que este deve ser, pelo menos, superior a 400 g/mol para que se assegure a sua permanência no material. Dado que o plastificante não se encontra quimicamente ligado ao PVC, este pode migrar, evaporar ou até mesmo ser extraído em situações que envolvam o uso de solventes orgânicos, no caso de apresentar baixo peso molecular. <sup>[43]</sup>

### 6.1.2.2ESBO e ESBOTRANS

O uso do óleo de soja como plastificante e estabilizante, já é bastante conhecido, embora grande parte dos resultados publicados se encontre patenteado. A presença de



grupos epóxido aumenta a compatibilidade com o PVC, embora em menor extensão que o DOP sendo conseqüentemente classificados como plastificantes de baixa eficiência.<sup>[12]</sup>

O óleo de soja epoxidado, ESBO, utilizado neste trabalho foi previamente caracterizado no nosso grupo de trabalho, o que permitiu determinar a sua estrutura predominante que se encontra apresentada na Figura 16.

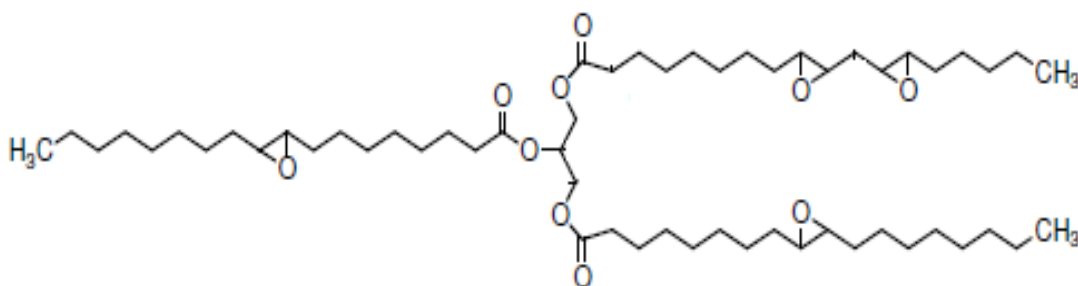
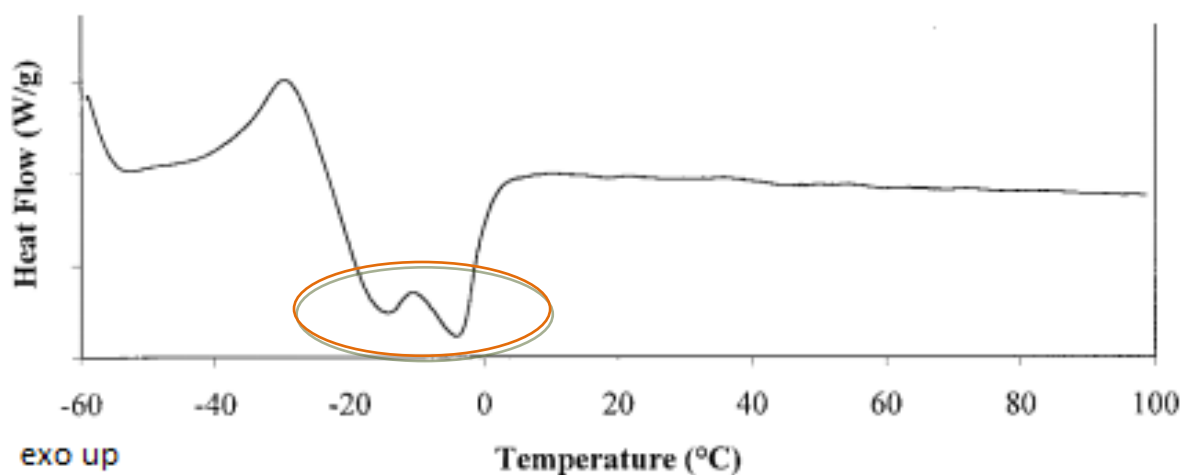


Figura 16 Estrutura do ESBO (adaptado de [56] )

O ESBO possui um peso molecular (de aproximadamente 1000 g/mol) consideravelmente superior ao dos ftalatos. Por esse motivo, apresenta menor volatilidade e conseqüentemente maior resistência à migração.

Adicionalmente, é também termicamente mais estável uma vez que a sua degradação se inicia a 270 °C. Apenas aos 352 °C ocorre 5% da degradação da amostra.<sup>[12]</sup>

Estudos de DSC do ESBO (Figura 17) indicam a presença de um polimorfismo cristalino característico de alguns lípidos. Após cristalização a -25 °C, surgem 2 picos endotérmicos correspondentes à fusão, a -15 e a -6 °C. São apenas visíveis pequenas alterações da linha de base a baixas temperaturas, não sendo possível a atribuição de nenhuma T<sub>g</sub> com rigor.<sup>[12, 57]</sup>



**Figura 17** Termograma obtido por DSC do ESBO (adaptado de [57])

A reacção de transesterificação do ESBO foi efectuada para obtenção de ésteres metílicos epoxidados livres, de modo a incrementar a compatibilidade com o PVC. Esta reacção foi efectuada de forma a obterem-se compostos com estruturas semelhantes às obtidas por despolimerização da suberina. Após esta reacção, foi obtido um líquido viscoso de cor branca opaco (ESBOTRANS), como se pode verificar na Figura 18.



**Figura 18** Amostra de ESBOTRANS obtido após transesterificação do ESBO

A análise do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do ESBOTRANS (Figura 19) e por comparação com o obtido na literatura para o ESBO<sup>[56]</sup>, a reacção de transesterificação não foi completa, originando apenas uma pequena quantidade de ésteres metílicos. Tal resultado pode ser confirmado pelo surgimento de um novo pico correspondente a um singuleto (a 3,7 ppm). Este sinal, atribuído à presença dos prótons do grupo  $\text{OCH}_3$ , é uma das indicações de ocorrência da reacção de transesterificação, sendo neste caso, de baixa intensidade. Os restantes sinais do espectro (Tabela 3) são equivalentes aos encontrados no espectro do óleo de soja epoxidado antes da reacção de transesterificação.

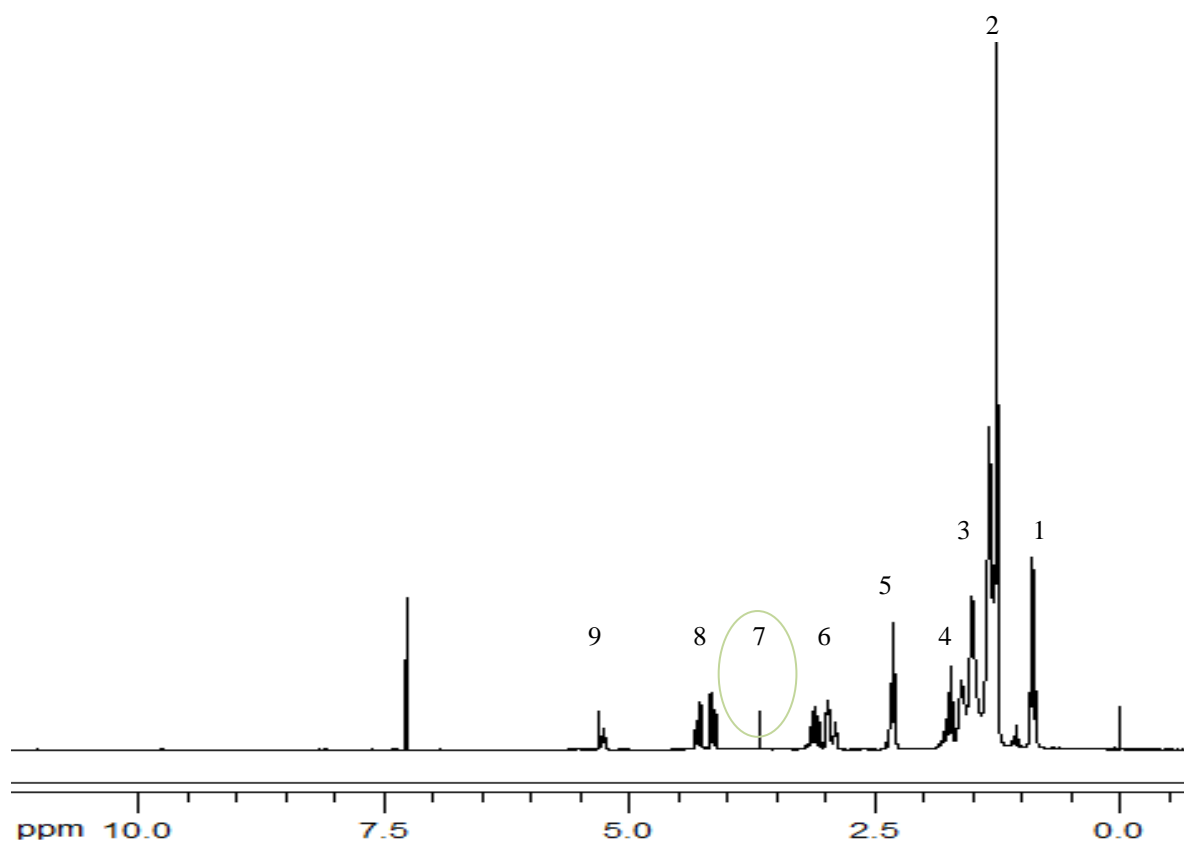


Figura 19 Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do ESBOTRANS em  $\text{CDCl}_3$

Tabela 3 Atribuições dos sinais de RMN de  $^1\text{H}$  do ESBOTRANS

Pico	Desvio químico (ppm)	Atribuição
1	0,86-0,93	$-\text{CH}_3$ (protões terminais de ácido oleico e linoleico)
2	1,06	$-\text{CH}_3$ (protões terminais de ácido linolénico)
3	1,25-1,63	$-(\text{CH}_2)_n$
4	1,71-1,80	$-\text{CH}(\text{O})\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})\text{CH}-$ (protões metilénicos entre anéis epóxido adjacentes)
5	2,32	$-\text{OCO}-\text{CH}_2-$ (protões metilénicos $\alpha$ )
6	2,89-3,15	$-\text{CH}(\text{O})\text{CH}-$ (protões do anel epóxido)
7	3,60	$-\text{OCH}_3$ (protões metilénicos do grupo éster)
8	4,11-4,32	$-\text{CH}_2\text{OCOR}$ (protões metilénicos do glicerol)
9	5,26	$-\text{CHOCOR}$ (protões metínicos)

Devido à não ocorrência da reacção de transesterificação, será de prever que os resultados sejam semelhantes aos obtidos para o óleo de soja epoxidado. Os ensaios posteriores foram ainda assim efectuados, por não se ter confirmado previamente a não ocorrência da reacção de transesterificação. Ainda assim, por convenção, foi utilizada a designação ESBOTRANS para esta amostra.

### 6.1.2.3 Componentes de suberina da cortiça e da casca da bétula

Neste trabalho foram utilizados componentes de suberina de cortiça e da casca da bétula (Figura 20).



Figura 20 Amostras de suberina de a) cortiça e b) casca da bétula

O resultado da análise por GC-MS dos componentes de ambas as suberinas, após despolimerização por hidrólise alcalina, encontra-se na Tabela 4.

Como é possível verificar, ambas as amostras de suberina despolimerizada da cortiça (SubHid) e da bétula (SuBet) são constituídas por ácidos  $\omega$ -hidroxialcanóicos, ácidos  $\alpha,\omega$ -alcanedióicos, derivados epóxido e, em menor quantidade, álcoois de cadeia longa e ácidos gordos. Compostos com grupos epóxido, foram identificados como constituintes majoritários em ambos os casos sendo que para a SuBet o ácido 9,10 epoxi-18-hidroxiocetadecanóico se encontra em maior quantidade.

No caso da SubHid, esta também possui grandes quantidades de derivados com epóxido, embora em menor proporção que a SuBet, sendo o composto majoritário identificado neste grupo o ácido 9,10-di-hidroxiocetadecanedióico, que resulta da abertura do anel epóxido.

**Tabela 4 Componentes identificados em ambas as suberinas (adaptado de [23])**

Composto identificado	Quantidade (mg de composto por grama de suberina da <b>cortiça</b> ) de SubHid	Quantidade (mg de composto por grama de suberina de <b>bétula</b> ) de SuBet
<b>Ácidos <math>\omega</math>-hidroxialcanóicos</b>	<b>27,15</b>	<b>53,68</b>
Ácido 14-hidroxitetradecanóico	4,42	-
Ácido 16-hidroxihexadecanóico	8,67	-
Ácido 18-hidroxi-octadecanóico	-	11,80
Ácido 18-hidroxi-9-octadecanóico	9,03	-
Ácido 20-hidroxi-eicosanóico	-	12,93
Ácido 22-hidroxidocosanóico	5,03	28,36
Ácido 24-hidroxitetracosanóico	-	0,59
<b>Ácidos <math>\alpha,\omega</math>-alcanedióicos</b>	<b>13,49</b>	<b>1,67</b>
Ácido tetradecanedióico	6,48	-
Ácido hexadecanedióico	5,90	0,27
Ácido octadecanedióico	-	0,38
Ácido 9-octadecanedióico	1,11	0,77
Ácido eicosanedióico	-	0,25
<b>Derivados epóxido</b>	<b>98,95</b>	<b>241,36</b>
Ácido 6,16-dihidroxihexadecanóico	-	1,95
Ácido 9,10 epoxi-18-hidroxi-octadecanóico	-	156,47
Ácido 9,10,18-trihidroxi-octadecanóico	-	74,37
Ácido 9,18-dihidroxi-octadecanóico		1,18
Ácido 10,18-dihidroxi-9-epoxi-octadecanóico	6,03	-
Ácido 9,10-dihidroxi-octadecanedióico	34,26	-
Outros derivados epóxido	58,66	7,39
<b>Álcoois de cadeia longa e ácidos alcanóicos</b>	<b>12,10</b>	<b>0,44</b>
Tetracosanol	1,14	-

Ácido tetradecanóico	1,47	-
Ácido eicosanóico	-	0,19
Ácido docosanóico	9,49	0,25
<b>Ácido ferúlico</b>	<b>34,28</b>	<b>1,35</b>
<b>Glicerol</b>	<b>1,01</b>	<b>-</b>
<b>Total</b>	<b>186,98</b>	<b>298,50</b>

Ambas as amostras, são portanto constituídas por compostos com cadeias alifáticas longas e grupos polares que permitem prever que possa existir compatibilidade entre estas e o PVC. Como referido nos óleos vegetais, a presença de grupos epóxido pode originar materiais com maior estabilidade térmica, resultantes do estabelecimento de ligações entre estes grupos e as cadeias de PVC.

Por análise termogravimétrica, foi possível verificar que ambas as amostras são termicamente estáveis até aos 190 °C (onde se inicia uma pequena perda de massa de cerca de 2%), degradando-se seguidamente em 3 passos com máximos: a 384, 438 e 572 °C para o caso da SubHid (Figura 21) e 265, 427 e 456 °C para o caso da SuBet<sup>[23]</sup>. Estes valores indicam que a SuBet é menos estável que a SubHid embora em ambos os casos estes valores sejam superiores ao do DOP.

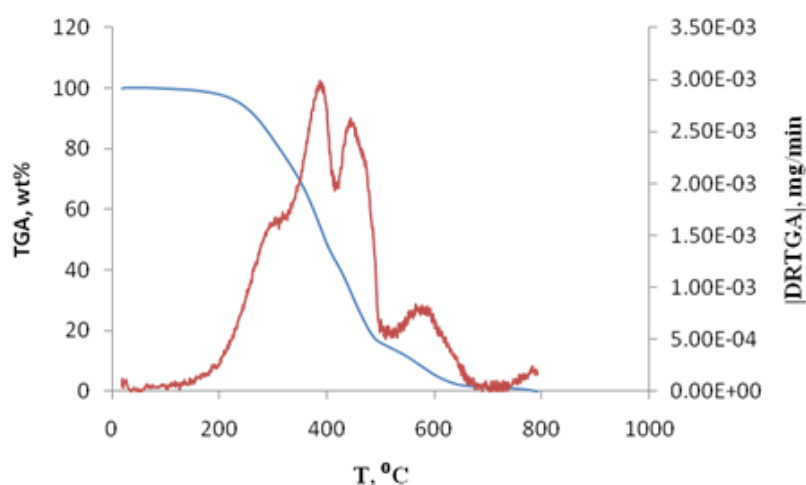
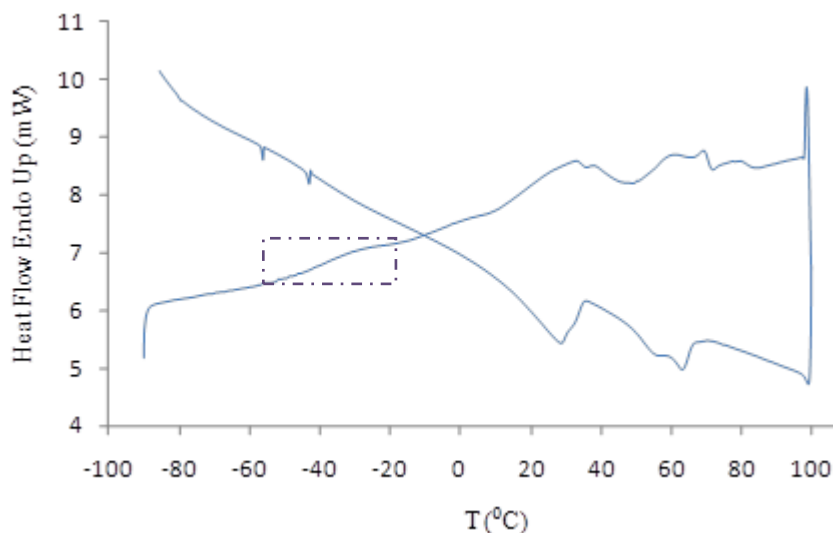


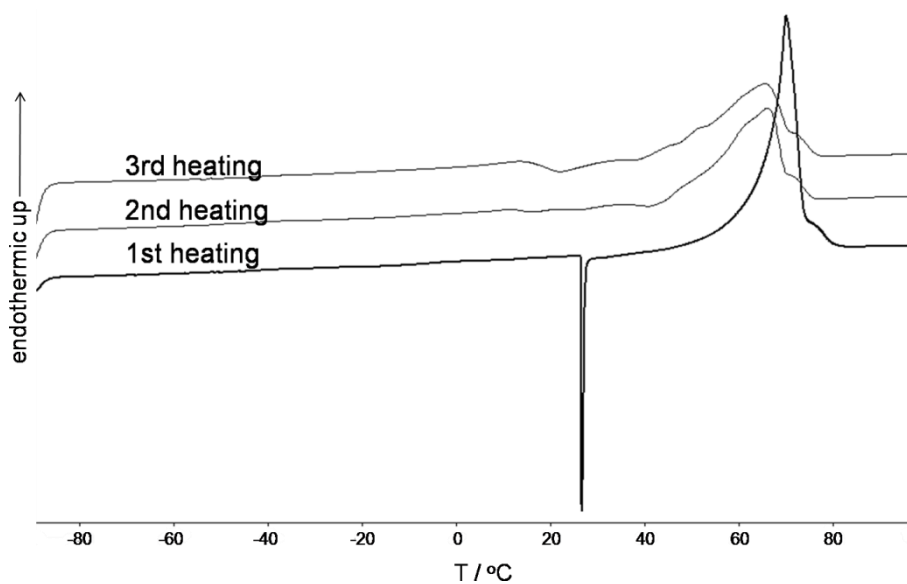
Figura 21 Termograma de TGA e |DrTGA| da SubHid da cortiça

O termograma da SubHid obtido por DSC (Figura 22) permite determinar a  $T_g$  a  $\approx -40$  °C. Entre os 25 e os 80 °C verifica-se que há 3 picos exotérmicos correspondentes a fusões, relativos à complexa estrutura apresentada pela amostra.



**Figura 22** Termograma obtido por DSC relativo ao aquecimento e posterior arrefecimento da SubHid

Pelo contrário, o termograma da SuBet (Figura 23) apresenta um pico endotérmico bem definido a cerca de 27 °C e outro a cerca de 70 °C. A  $T_g$  não foi observada por este método devido à elevada cristalinidade e à existência de ruído na linha de base. Calculada por DMA situa-se por volta dos -30,7 °C.



**Figura 23** Termograma de DSC da SuBet (adaptado de [23])



Perante estes resultados, verifica-se que a SuHid é uma amostra mais amorfa que a SuBet. A SuBet, por possuir uma maior quantidade do mesmo composto, possui maior estrutura cristalina.

#### 6.1.2.4 Condensado Negro

O extracto em DCM do condensado negro obtido e utilizado neste trabalho encontra-se ilustrada na Figura 24.



**Figura 24** Amostra do extracto de CondNeg obtida após extracção em DCM do condensado negro

Por análise de GC-MS do extracto em diclorometano do condensado negro (CondNeg), a percentagem de compostos identificados é relativamente baixa. Verifica-se que é constituído por cerca de 11 % de triterpenos (entre os quais: a friedelina, a betulina e o ácido betulinico) e pequenas quantidades de álcoois de cadeia longa (eicosanol, docosanol, tetracosanol e hexacosanol), ácidos alcanóicos (ácido hexanóico, docosanóico e tetracosanóico) e compostos fenólicos (catecol, 3-vanililpropanol e ácido vanílico). Esta baixa identificação de compostos está relacionada com o facto de os componentes se encontrarem parcialmente esterificados, sendo apenas detectáveis por GC-MS após hidrólise, onde se verifica a existência de compostos alifáticos como ácidos  $\omega$ -hidroxialcanóicos e  $\alpha,\omega$ -alcanedióicos.<sup>[9]</sup> Neste trabalho utilizou-se o extracto de condensado negro em diclorometano (CondNeg) e portanto constituídos maioritariamente por este tipo de oligómeros.

À semelhança das amostras dos componentes de suberina e dada a sua complexidade, será de prever que também neste caso haja compatibilidade com o PVC. Embora não se tenha realizado nenhum teste de determinação do peso molecular, é

possível prever que face aos resultados já publicados, que mostram que o CondNeg é maioritariamente constituído por oligómeros, o valor médio deva ser superior ao do DOP e daí resulte baixa migrabilidade quando misturado com o PVC.

Por análise termogravimétrica (Figura 25), verifica-se que o início da degradação desta amostra ocorre por volta dos 170 °C, seguindo-se 2 máximos de degradação, a cerca de 365 °C e a cerca de 445 °C. Comparativamente com a SubHid e com a SuBet, embora os primeiros indícios de degradação ocorram para temperaturas mais baixas, as maiores perdas de massa, correspondem a temperatura superior à obtida para o caso da SuBet.

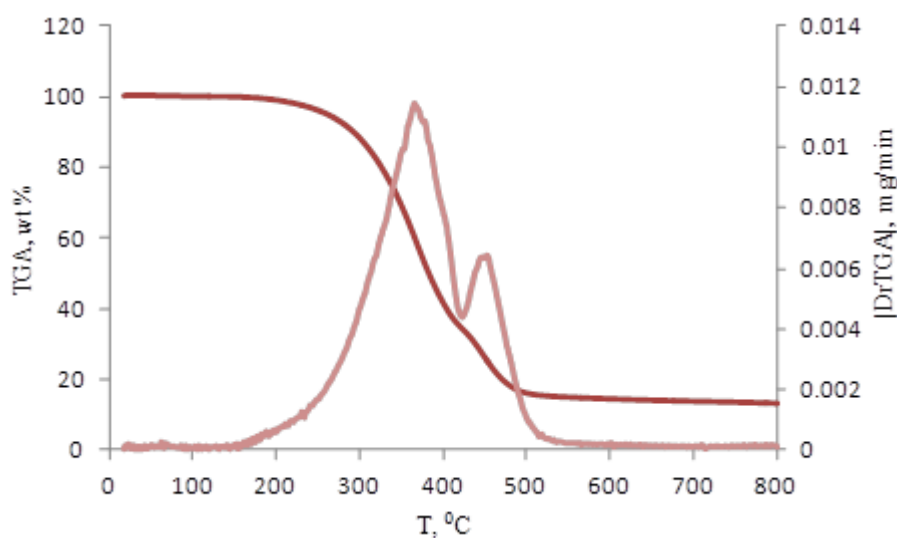
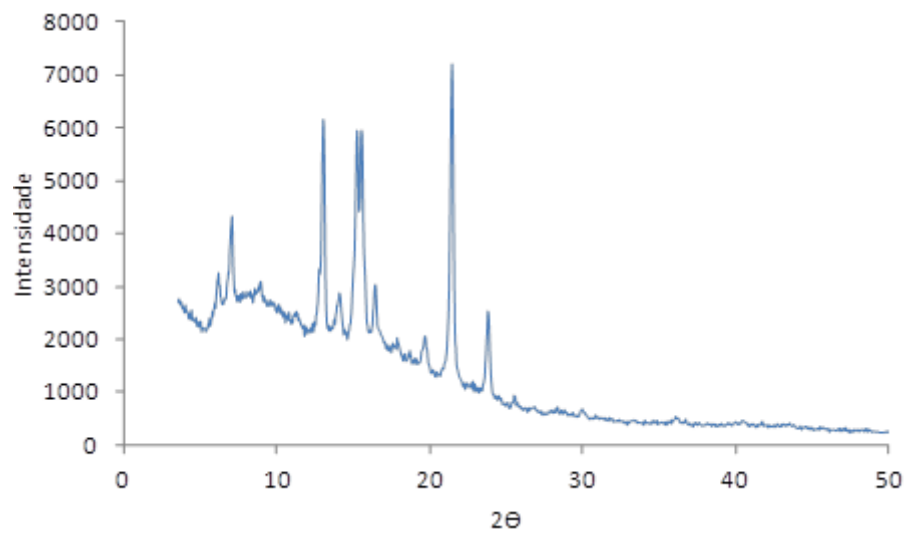


Figura 25 Termograma de TGA e |DrTGA| do CondNeg

A análise de Raios-x do CondNeg (Figura 26) permite verificar a presença de alguns picos cristalinos bem definidos para  $2\theta$  igual a 4, 13, 15, 16, 21 e 24 e um halo para valores de  $2\theta$  entre 5 e 30. Tal permite confirmar que o CondNeg apresenta carácter semi-cristalino que se pode dever à sua constituição complexa. Devido à impossibilidade da análise por DSC, esta técnica torna-se importante na medida em que permite verificar a existência de uma zona amorfa, e consequentemente, a possibilidade de cálculo da  $T_g$ .



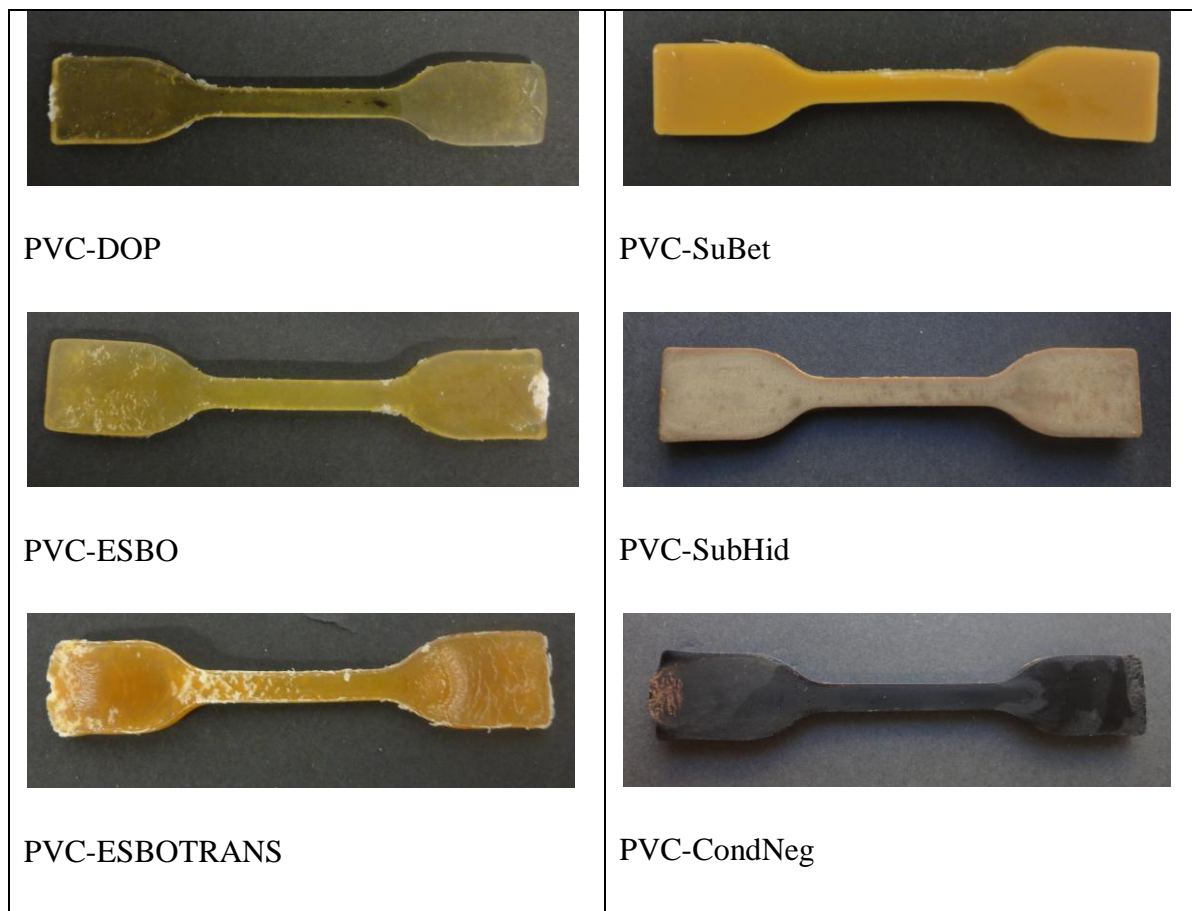
**Figura 26 Difractograma de Raios-x do CondNeg**

## 6.2 Parte II Caracterização das formulações de PVC

Como já referido, na segunda parte deste trabalho, prepararam-se as formulações de PVC com os diferentes plastificantes e procedeu-se à sua caracterização em termos de propriedades térmicas e mecânicas.

A imagem de cada formulação obtida encontra-se na Figura 27. As várias formulações de PVC-plastificante apresentavam cor, odor, textura e rigidez diferentes, dependendo do plastificante utilizado. A adição de DOP e de óleo de soja, originou formulações mais claras, translúcidas e mais dúcteis do que as obtidas com os componentes de suberina e de condensado negro. Por outro lado, a adição de suberina e condensado negro originou formulações completamente opacas e com a mesma cor e odor que o apresentado pelo plastificante, ou seja, castanho-escuro ou mesmo preto. Este aspecto pode ser uma desvantagem uma vez que uma das características indesejáveis dos plastificantes é possuírem cor, uma vez que se considera que presença de cor é sinónimo de baixo desempenho do material. <sup>[36]</sup>

As formulações também apresentavam diferenças relativamente ao processamento após injeção. Quando se efectuava a abertura do molde, no caso das formulações de PVC com DOP, ESBO e ESBOTRANS era necessário esperar pelo arrefecimento para se poder retirá-las, uma vez que, caso contrário, poderia ocorrer fragmentação ou até mesmo ruptura do provete. No caso das formulações de PVC com SuBet, SubHid e CondNeg, deveriam ser retiradas do molde ainda quente, rapidamente, para que não ficassem coladas.



**Figura 27 Imagem digital dos provetes obtidos em cada formulação**

## 6.3 Análise por TGA das formulações de PVC com plastificante

A análise termogravimétrica foi efectuada de forma a avaliar a influência dos plastificantes no perfil de degradação e estabilidade térmica de cada uma das formulações obtidas.

Na Tabela 5 são listados os principais parâmetros obtidos a partir desta análise. Os termogramas das respectivas formulações de PVC bem como a derivada correspondente à perda de massa, encontram-se na Figura 28.

**Tabela 5 Temperaturas de degradação de cada formulação, analisadas por TGA**

Formulação	T <sub>di</sub>	T <sub>d95%</sub>	T <sub>d1</sub>	T <sub>d2</sub>	T <sub>d3</sub>
PVC	218	295	313	458	-
PVC-DOP	192	249	293	457, 490	-
PVC-ESBO	254	274	309	462, 477	675
PVC-ESBOTRANS	240	271	308	457, 468	606
PVC-SuBet	196	280	299	477	627
PVC-SubHid	200	275	301	474	572
PVC-CondNeg	208	266	302	459, 467	641

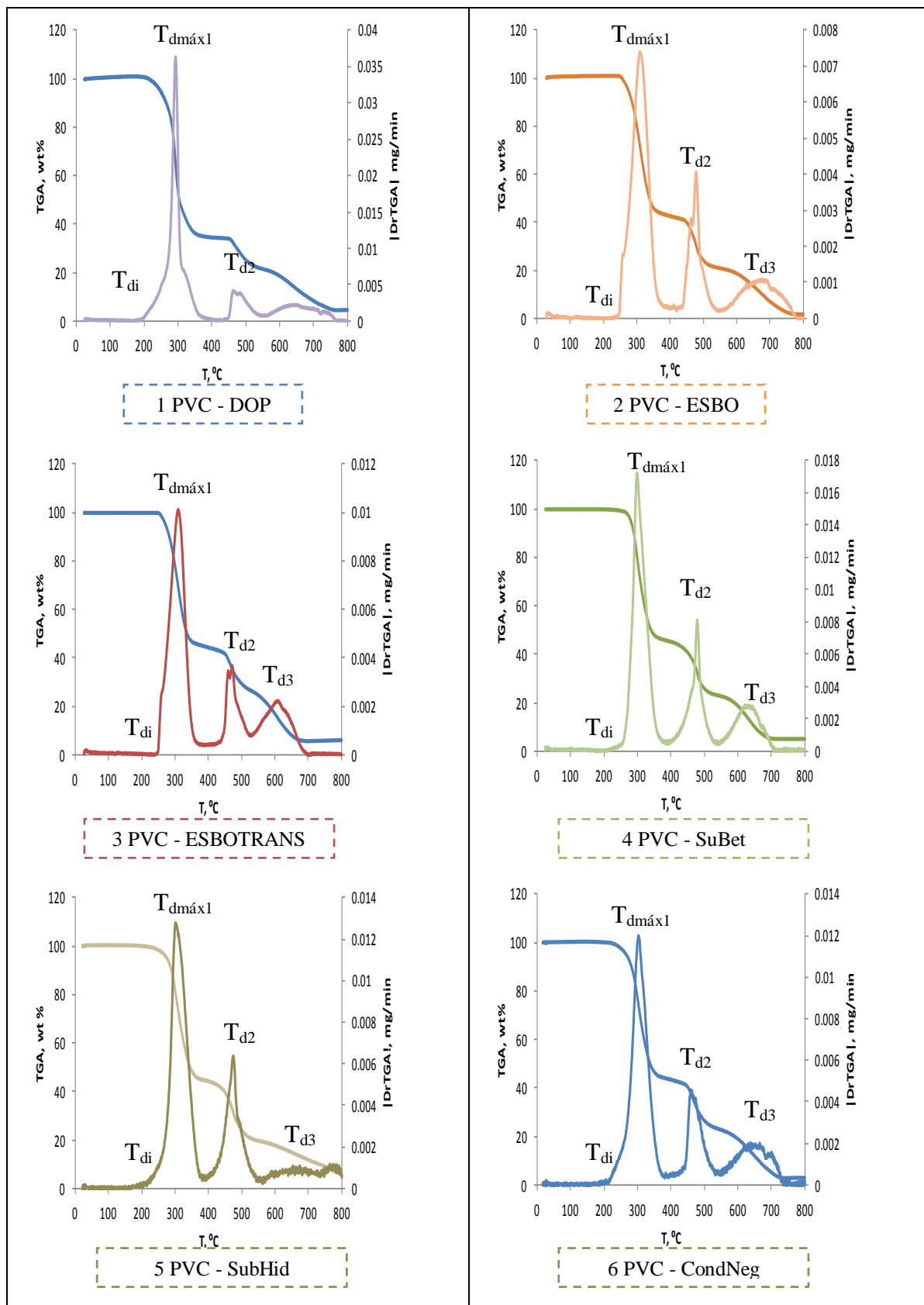


Figura 28 Termogramas correspondentes a cada formulação de PVC e respectiva derivada

Os resultados obtidos por análise termogravimétrica permitem verificar que as formulações de PVC com componentes de suberina e de condensado negro possuem temperatura de degradação inicial semelhante à obtida para a formulação de PVC com DOP. A degradação de 5% da formulação PVC-DOP ocorre ainda, para uma temperatura inferior a qualquer outra verificada para as formulações de PVC com SuBet, SubHid ou CondNEg, o que permite constatar que estas formulações são mais indicadas para aplicações onde a temperatura de degradação seja importante.

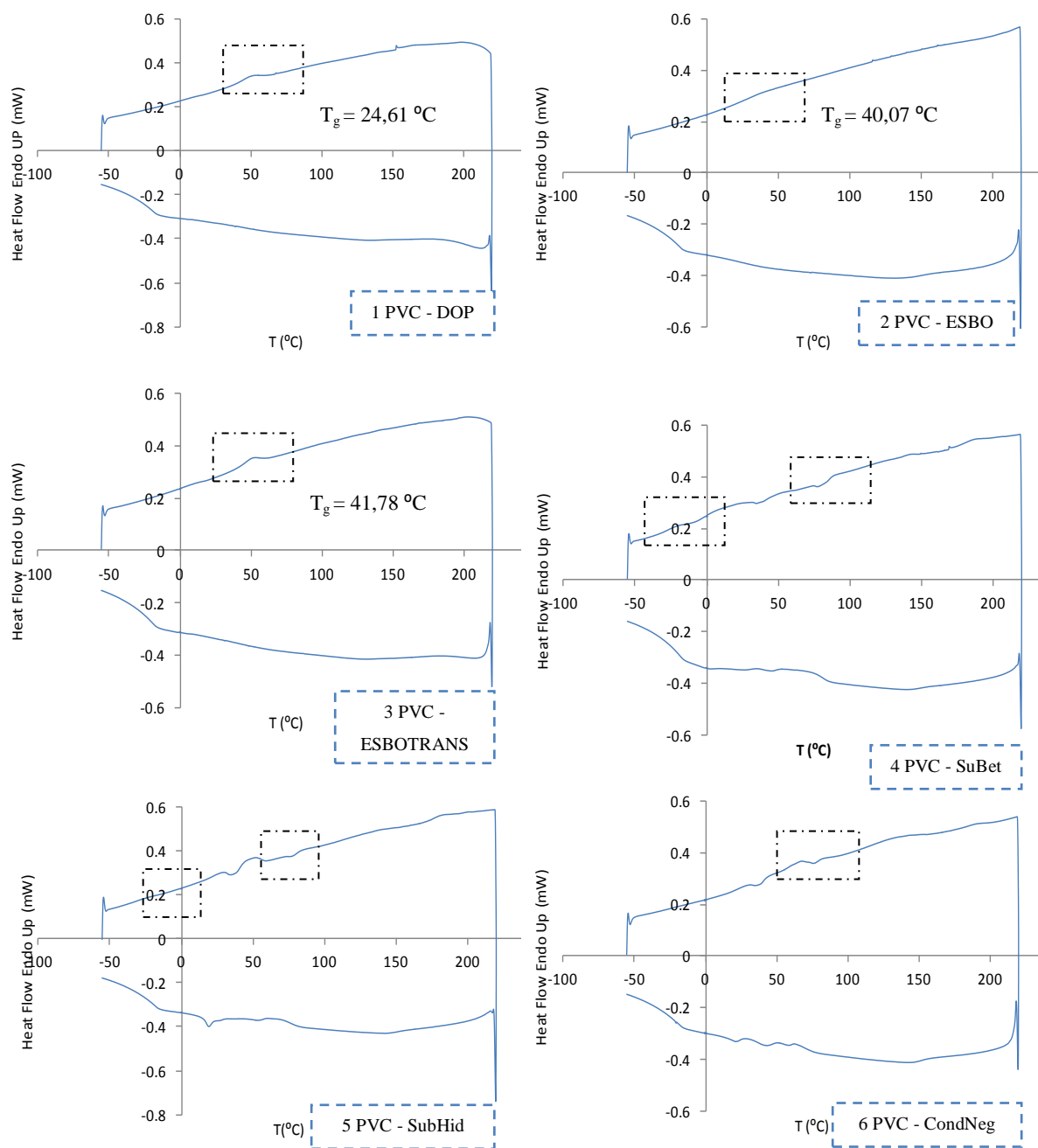
De uma forma geral, a temperatura de degradação do PVC diminui com a adição dos plastificantes, à excepção dos óleos de soja. Na  $t_{di}$ , o ESBO promove um aumento de temperatura de 36 °C, levando a concluir que este é, dentro dos estudados, o plastificante que origina formulações termicamente mais estáveis. Este facto era já conhecido uma vez que o ESBO também é utilizado como estabilizante térmico.<sup>[12]</sup>

Em todas as formulações, os 2 primeiros máximos estão associadas à degradação do PVC. No entanto, as  $T_{dmáx1}$  observadas são inferiores relativamente às obtidas para o PVC o que é uma indicação adicional da diminuição da estabilidade térmica da mistura face ao PVC (uma vez que as ligações entre as cadeias poliméricas se tornam mais fracas).

## 6.4 Análise por DSC das formulações de PVC com plastificante

A análise por DSC foi usada nesta parte do trabalho com o principal objectivo de medir a  $T_g$  de cada formulação de PVC e desta forma avaliar o efeito plastificante dos vários materiais utilizados. Os termogramas de DSC obtidos para cada formulação encontram-se na Figura 29 e os valores da  $T_g$  correspondentes à formulação encontram-se na Tabela 6.





**Figura 29** Termogramas de DSC das várias formulações de PVC

**Tabela 6 Valores de T<sub>g</sub> observados para cada formulação**

Formulação	T <sub>g</sub> (°C)
PVC-DOP	24,61
PVC-ESBO	40,07
PVC-ESBOTRANS	41,78
PVC-SuBet	ND*
PVC-SubHid	ND*
PVC-CondNeg	ND*

\*Não definida

Por análise do termograma obtido para a formulação de PVC-DOP é possível distinguir um único pico endotérmico por volta dos 24,61 °C, relativo à transição vítrea. Este valor está de acordo com a literatura uma vez que, por exemplo, para uma quantidade de plastificante 5% superior, a transição vítrea ocorre a cerca de 16 °C o que revela um abaixamento relativamente à obtida para menor quantidade, sendo os resultados concordantes. <sup>[58]</sup>

Verifica-se, também, que não são visíveis transições de fase para além da correspondente à T<sub>g</sub>.

A formulação de PVC-ESBO apresenta, também, um único valor de T<sub>g</sub> (40,07 °C), o que é indicativo de uma boa compatibilidade polímero-plastificante. Na literatura, para condições semelhantes mas para um conteúdo não de 30% mas de 37% de ESBO é obtido um valor de T<sub>g</sub> de -1,8 °C, levando a concluir que a quantidade de plastificante é um factor determinante nas propriedades finais das formulações <sup>[12]</sup>.

Por comparação com a formulação de PVC-DOP, a formulação de PVC com ESBO produz um menor abaixamento do valor da T<sub>g</sub>, sendo necessária uma maior quantidade para se obter os mesmos resultados.

Todos os resultados obtidos para as formulações de PVC com componentes de suberina e de condensado negro, apresentam várias transições que são relativas ao plastificante e ao PVC. No caso da formulação PVC-SuBet a  $T_g$  relativa ao PVC encontra-se a 81,01 °C e relativa aos componentes de suberina de bétula a -24,86 °C. Para a formulação PVC-SubHid a  $T_g$  relativa ao PVC surge a 77,90 °C e a  $T_g$  relativa aos componentes de suberina da cortiça a -30,10 °C. No caso da formulação PVC-CondNeg, devido ao elevado número de transições, não é possível determinar o valor da  $T_g$  correspondente ao PVC. A -15,74 °C surge uma transição que se assume ser pertencente ao plastificante sem adição de polímero.

Estes resultados, aliados ao facto de a  $T_g$  ser visível em picos largos, difíceis de identificar são, de acordo com a literatura, indicadores de heterogeneidade das formulações e baixa compatibilidade <sup>[58]</sup>. De forma a perceber-se melhor estes resultados, deveria utilizar-se menor quantidade destes plastificantes para posterior comparação.

## 6.5 Análises Mecânicas

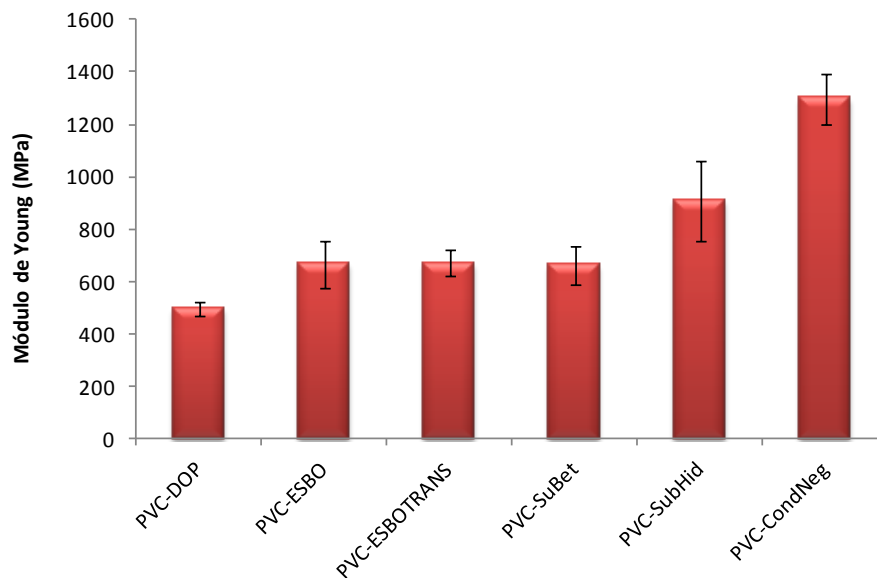
Os ensaios de tracção foram efectuados neste trabalho de forma a avaliar-se a resistência mecânica das formulações.

Através desta análise é possível a determinação de parâmetros como a deformação e a tensão máxima e o módulo de Young.

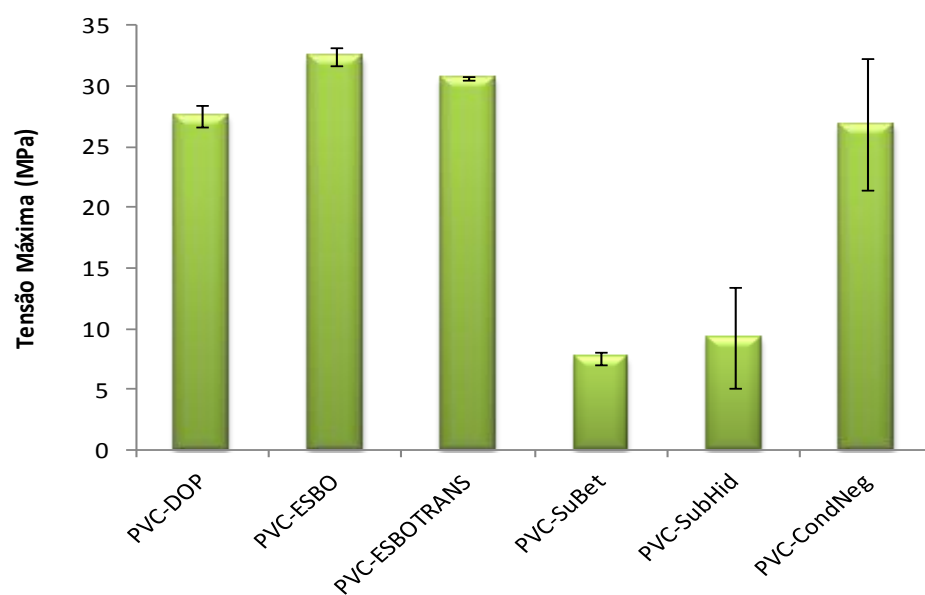
Na Tabela 7 e nas figuras abaixo representadas, encontram-se os resultados obtidos para cada formulação de PVC com plastificante.

**Tabela 7 Valores obtidos nos ensaios mecânicos de cada formulação**

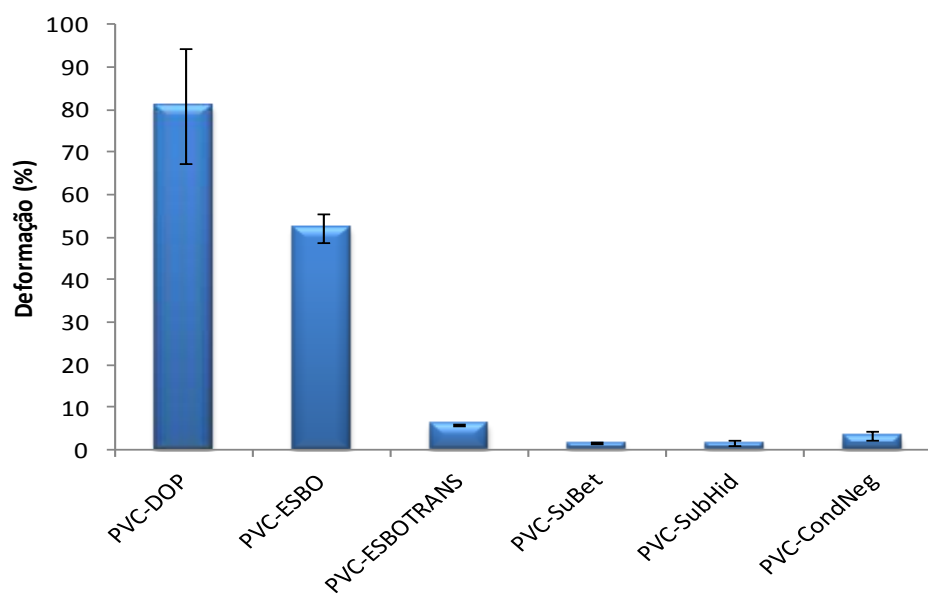
Formulação	Deformação Máxima (%)	Módulo de Young (MPa)	Tensão Máxima (MPa)
1 PVC-DOP	$89,9 \pm 13,6$	$497,5 \pm 25,4$	$27,5 \pm 0,9$
2 PVC-ESBO	$52,2 \pm 3,4$	$665,8 \pm 89,0$	$32,5 \pm 0,7$
3 PVC-ESBOTRANS	$6,0 \pm 0,2$	$670,8 \pm 49,7$	$30,6 \pm 0,2$
4 PVC-SuBet	$1,5 \pm 0,2$	$662,8 \pm 74,3$	$7,6 \pm 0,5$
5 PVC-SubHid	$1,5 \pm 0,7$	$905,8 \pm 152,6$	$9,3 \pm 4,1$
6 PVC-CondNeg	$3,3 \pm 0,9$	$1297,6 \pm 98,3$	$26,8 \pm 5,4$



**Figura 30 Representação gráfica do módulo de Young referente a cada formulação**



**Figura 31** Representação gráfica da tensão máxima referente a cada formulação



**Figura 32** Representação gráfica da deformação máxima referente a cada formulação

Por análise da Figura 30 e da Figura 32 verifica-se que as formulações de PVC-DOP são aquelas que apresentam maior valor de deformação (89,91%) e consequentemente menor valor de módulo de Young (497,48 MPa), revelando maior flexibilidade do material. Estes resultados são concordantes com os fornecidos pela literatura onde se descrevem os valores de módulo de Young por volta dos 500 MPa. <sup>[11, 59]</sup>

As formulações de PVC com componentes de suberina e de condensado negro apresentam menor valor de deformação e maior valor de módulo de Young que as formulações de PVC com DOP ou com ESBO, o que sugere um comportamento mais rígido por parte destes materiais.

Apesar dos resultados de DSC não serem explícitos, estima-se que para as formulações de PVC com componentes de suberina e de condensado negro, o valor da  $T_g$  será superior ao observado para a formulação de PVC-DOP. Esse valor de  $T_g$  vai ao encontro dos valores do módulo de Young uma vez que em termos de plastificação, quanto maior o valor da  $T_g$  maior será o valor do módulo de Young. <sup>[58]</sup>

Por análise do gráfico da Figura 31, verifica-se que as formulações de PVC com ESBO possuem maiores valores de tensão máxima que com o DOP (dados coincidentes com a bibliografia <sup>[11]</sup>) e que com componentes de suberina e de condensado negro. Quanto maior o valor da tensão apresentado por um material, mais flexível este será e consequentemente maior será o seu efeito plastificante.

Destes resultados verifica-se que as formulações de PVC com DOP e de PVC com ESBO possuem maior elasticidade e consequentemente maior poder plastificante, para as mesmas quantidades utilizadas, que as formulações com componentes de suberina e de condensado negro. Uma solução para este caso seria, mais uma vez, efectuar novos ensaios com a diminuição ou o aumento da quantidade de plastificante de forma a testar a compatibilidade.



## 7 Conclusões Finais e Trabalho Futuro

---

Ao longo deste trabalho foram testados novos materiais como plastificantes do PVC de forma a substituir-se os já utilizados ftalatos.

Estes novos materiais foram caracterizados e as formulações de PVC com eles efectuadas foram comparadas com outras onde se utilizaram como plastificantes o DOP e o ESBO por serem, respectivamente, o que apresenta maior desempenho e o que provém de fontes renováveis.

As formulações de PVC com componentes de suberina e de condensado negro, são as que apresentam temperatura de degradação inicial superior quando comparadas com as formulações de PVC com DOP e com ESBO, sendo por isso as termicamente mais estáveis.

Por outro lado, as formulações de PVC com DOP e óleos vegetais tiveram, comparativamente, resultados mais positivos no processo de plastificação uma vez que apresentavam uma transição vítrea no termograma de DSC, sinal de compatibilidade PVC-plastificante. As formulações de PVC com componentes de suberina apresentavam 2 transições vítreas sendo uma relativa ao PVC e a outra ao plastificante enquanto a formulação de PVC com condensado negro, possuía uma transição vítrea que se assume ser pertencente aos componentes de condensado negro.

Com a análise dos ensaios mecânicos, verifica-se que as formulações de PVC com componentes de suberina e de condensado negro apresentam rigidez superior à formulação de PVC com DOP, o que se conclui que este resultado pode estar relacionado com a temperatura a que os ensaios foram realizados.

Devido à ainda falta de resultados, deve ser efectuado um trabalho futuro de forma a perceber-se melhor cada uma das situações obtidas para cada formulação e a melhorar os resultados do processo de plastificação.

Em primeiro lugar, devem ser efectuadas outras formulações com diferentes quantidades de plastificante uma vez que, como foi visto ao longo do trabalho, a quantidade de plastificante pode ser demasiado elevada ou insuficiente, que não se torna compatível com o PVC.



Por outro lado, os valores das transições vítreas foram todos obtidos com base na mesma técnica, o DSC. O DMA (análise mecânica e dinâmica), por ser uma técnica mais sensível, permitiria fornecer os valores da  $T_g$  por outro método, sendo importante a realização da mesma.

Na possibilidade dos testes mecânicos poderem ser realizados a diferentes temperaturas, poderiam repetir-se estes ensaios para que fossem efectuados sempre acima ou abaixo da  $T_g$  obtida para cada formulação e assim serem comparados em termos de flexibilidade.



## 8 Bibliografia

---

1. Matthews, G., *PVC - Production, Properties and uses*. 1996: The Institute of Materials.
2. Chanda, M. e Roy, S.K., *Plastics Technology Handbook*. 3 ed. 1998: Marcel Dekker.
3. Junior, R., Mei, A., e Helena, L., *Mecanismos de degradação e estabilização térmica do PVC: a review*. *Polímeros*, 2007. **17** : 263-275.
4. Belgacem, M. e Gandini, A., *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. *Materials from Vegetable Oils: Major Sources, Properties and Applications*. 2008: Elsevier.
5. Cherubini, F. e Stromman, A.H., *Chemicals from lignocellulosic biomass: opportunities, perspectives, and potential of biorefinery systems*. *Biofuels Bioproducts & Biorefining-Biofr*, 2011. **5** 548-561.
6. Kamm, B.K.a.M., *Biorefinery – Systems*. *Chem. Biochem. Eng.*, 2003. **18**: 1-6.
7. Kamm, B., Gruber, P., e Kamm, M., *Biorefineries - Industrial Processes and Products*. 1 ed. Vol. 1. 2006: WILEY-VCH.
8. *O Sobreiro e a Cortiça. Um Património Universal uma Herança a Preservar*. 1 ed. 2000, Ministério da Agricultura, Desenvolvimento Rural e das Pescas.
9. Sousa, A.F., Pinto, P., Silvestre, A.J.D., e Neto, C.P., *Triterpenic and other lipophilic components from industrial cork byproducts*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006. **54** 6888-6893.
10. Pinto, P., Sousa, A.R., Silvestre, A.J.D., Neto, C.P., Gandini, A., Eckerman, C., e Holmbom, B., *Quercus suber and Betula pendula outer barks as renewable sources of oleochemicals: A comparative study*. *Industrial Crops and Products*, 2009. **29** 0926-6690: 126-132.
11. Bouchareb, B. e Benaniba, M.T., *Effects of epoxidized sunflower oil on the mechanical and dynamical analysis of the plasticized poly(vinyl chloride)*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008. **107** 3442-3450.
12. Bueno-Ferrer, C., Garrigós, M.C., e Jiménez, A., *Characterization and thermal stability of poly(vinyl chloride) plasticized with epoxidized soybean oil for food packaging*. *Polymer Degradation and Stability*, 2010. 2207-2212.
13. Lopes, M.H.F., *Tese de Doutoramento: Estudos estruturais da cortiça e seus constituintes: aplicação de técnicas espectroscópicas e análise química*. 2000, Universidade de Aveiro: Aveiro.
14. Pestana, M. e Tinoco, I., *A Indústria e o Comércio da Cortiça em Portugal Durante o Século XX*. *Scielo Portugal*, 2009. **17** 1-26.
15. Neto, C.P., *Material de Apoio da Disciplina de Química dos Materiais Agro-florestais*. 2008, Universidade de Aveiro: Aveiro.
16. Pereira, H., *Cork: Biology, Production and Uses*. 1ª ed. 2007: Elsevier.
17. *Cork in Portugal*. 2007-2009; Available from: [www.cork.pt](http://www.cork.pt).
18. Silva, S.P., Sabino, M.A., Fernandes, E.M., Correlo, V.M., Boesel, L.F., e Reis, R.L., *Cork: properties, capabilities and applications*. *International Materials Reviews*, 2005.
19. Lopes, M.H., Barros, A.S., Neto, C.P., Rutledge, D., Delgadillo, I., e Gil, A.M., *Variability of cork from Portuguese Quercus suber studied by solid-state C-13-NMR and FTIR spectroscopies*. *Biopolymers*, 2001. **62** 268-277.

20. Graça, J. e Santos, S., *Suberin: A biopolyester of plants' skin*. Macromolecular Bioscience, 2007. **7** 128-135.
21. Bernards, M.A., *Demystifying suberin*. Canadian Journal of Botany-Revue Canadienne De Botanique, 2002. **80** 227-240.
22. Franke, R. e Schreiber, L., *Suberin - a biopolyester forming apoplastic plant interfaces*. Current Opinion in Plant Biology, 2007. **10** 252-259.
23. Sousa, P., *Tese de Doutoramento: Valorização da suberina da cortiça e da casca externa da bétula*. 2011, Universidade de Aveiro: Aveiro.
24. Gandini, A., Pascoal, C., e Silvestre, A.J.D., *Suberin: A promising renewable resource for novel macromolecular materials*. Progress in Polymer Science, 2006. **31** 878-892.
25. Gil, L., *Cork powder waste: An overview*. Biomass & Bioenergy, 1997. **13** 59-61.
26. Fortes, M.A., *A Cortiça*. 2 ed. 2006: Ist Press. 260.
27. Rosenvald, K., Ostonen, I., Truu, M., Truu, J., Uri, V., Vares, A., e Lohmus, K., *Fine-root rhizosphere and morphological adaptations to site conditions in interaction with tree mineral nutrition in young silver birch (Betula pendula Roth.) stands*. European Journal of Forest Research, 2011. **130** 1055-1066.
28. Nicholson, J.W., *The Chemistry of Polymers*. 1 ed. 1991: The Royal Society of Chemistry
29. Kroschwitz, J., *Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. 1990, New York: John Wiley & Sons.
30. Nass, L.I. e Heiberger, C.A., *Encyclopedia of PVC*. 2ª edição ed. Vol. 1. 1985: Dekker.
31. Safety, I.P.O.C., *Tricresyl phosphate*. Vol. 110. 1990: International Labour Organisation, United Nations Environment Programme, World Health Organization.
32. Braun, D., *PVC - Origin, Growth and Future*. Journal of Vinyl & additive technology, 2001. **7**.
33. Gandini, A., *Material de apoio da disciplina de Colóides, Superfícies e Interfaces* 2008, Universidade de Aveiro: Aveiro.
34. Cowie, J. e Arrighi, V., *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*. 3ª ed. 2008: CRC Press.
35. Hirrnz, P. e Lodge, T., *Polymer Chemistry*. 2ª ed. 2007: CRC Press.
36. Wilson, A.S., *Plasticisers. Principles and Practice*. 1 ed. 1995, Londres: The Institute of Materials.
37. Fenollar, O., Garcia, D., Sanchez, L., Lopez, J., e Balart, R., *Optimization of the curing conditions of PVC plastisols based on the use of an epoxidized fatty acid ester plasticizer*. European Polymer Journal, 2009. **45** 0014-3057: 2674-2684.
38. Marcilla, A., Garcia, S., e Garcia-Quesada, J.C., *Migrability of PVC plasticizers*. Polymer Testing, 2008. **27** 221-233.
39. Fenollar, O., Garcia-Sanoguera, D., Sanchez-Nacher, L., Lopez, J., e Balart, R., *Effect of the epoxidized linseed oil concentration as natural plasticizer in vinyl plastisols*. Journal of Materials Science, 2010. **45** 4406-4413.
40. Fried, J.R., *Polymer Science and Technology*. 1ª edição ed. 1995: Prentice Hall
41. Heudorf, U., Mersch-Sundermann, V., e Angerer, J., *Phthalates: Toxicology and exposure*. International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2007. **210** 623-634.
42. Navarro, R., Perrino, M.P., Tardajos, M.G., e Reinecke, H., *Phthalate Plasticizers Covalently Bound to PVC: Plasticization with Suppressed Migration*. Macromolecules, 2010. **43** 2377-2381.
43. Stark, T.D., Choi, H., e Diebel, P.W., *Influence of plasticizer molecular weight on plasticizer retention in PVC geomembranes*. Geosynthetics International, 2005. **12** 99-110.
44. Amberg-Muller, J.P., Hauri, U., Schlegel, U., Hohl, C., e Bruschweiler, B.J., *Migration of phthalates from soft PVC packaging into shower and bath gels and assessment of*

- consumer risk*. Journal Fur Verbraucherschutz Und Lebensmittelsicherheit-Journal of Consumer Protection and Food Safety, 2010. **5** 429-442.
45. Tan, S.G. e Chow, W.S., *Biobased Epoxidized Vegetable Oils and Its Greener Epoxy Blends: A Review*. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2010. **49** 1581-1590.
  46. Biermann, U., Friedt, W., Lang, S., Luhs, W., Machmuller, G., Metzger, J.O., Klaas, M.R., Schafer, H.J., e Schneider, M.P., *New syntheses with oils and fats as renewable raw materials for the chemical industry*. Angewandte Chemie-International Edition, 2000. **39** 2206-2224.
  47. Yang, L., Dai, H., Yi, A., Lin, B., e Li, G., *Structure and properties of partially epoxidized soybean oil*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2008. **93** 875-879.
  48. Fankhauser-Noti, A., Fiselier, K., Biedermann-Brem, S., e Grob, K., *Assessment of epoxidized soy bean oil (ESBO) migrating into foods: Comparison with ESBO-like epoxy fatty acids in our normal diet*. Food and Chemical Toxicology, 2006. **44** 1279-1286.
  49. Fantoni, L. e Simoneau, C., *European survey of contamination of homogenized baby food by epoxidized soybean oil migration from plasticized PVC gaskets*. Food Additives and Contaminants, 2003. **20** 1087-1096.
  50. Greco, A., Brunetti, D., Renna, G., Mele, G., e Maffezzoli, A., *Plasticizer for poly(vinyl chloride) from cardanol as a renewable resource material*. Polymer Degradation and Stability, 2010. **95** 2169-2174.
  51. Yin, B. e Hakkarainen, M., *Oligomeric Isosorbide Esters as Alternative Renewable Resource Plasticizers for PVC*. Journal of Applied Polymer Science, 2011. **119** 2400-2407.
  52. Baltacioglu, H. e Balkose, D., *Effect of zinc stearate and/or epoxidized soybean oil on celation and thermal stability of PVC-DOP plastigels*. Journal of Applied Polymer Science, 1999. **74** 2488-2498.
  53. Benaniba, M.T., Belhaneche-Bensemra, N., e Gelbard, G., *Stabilization of PVC by epoxidized sunflower oil in the presence of zinc and calcium stearates*. Polymer Degradation and Stability, 2003. **82** 245-249.
  54. Stuart, A., McCallum, M.M., Fan, D.M., LeCaptain, D.J., Lee, C.Y., e Mohanty, D.K., *Poly(vinyl chloride) plasticized with succinate esters: synthesis and characterization*. Polymer Bulletin, 2010. **65** 589-598.
  55. Unar, I.N., Soomro, S.A., e Aziz, S., *Effect of Various Additives on the Physical Properties of Polyvinylchloride Resin*. Pak. J. Anal. Environ. Chem., 2010. **11** 44-50.
  56. Loureiro, N., *Furfuryl-Functionalized Soybean Oil Derivatives: Synthesis and Polymerization*. 2010, Universidade de Aveiro: Aveiro.
  57. Guo, A., Cho, Y.J., e Petrovic, Z.S., *Structure and properties of halogenated and nonhalogenated soy-based polyols*. Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry, 2000. **38** 3900-3910.
  58. Feldman, D., Banu, D., Campanelli, J., e Zhu, H., *Blends of vinylic copolymer with plasticized lignin: Thermal and mechanical properties*. Journal of Applied Polymer Science, 2001. **81** 861-874.
  59. Pena, J.R., Hidalgo, M., e Mijangos, C., *Plastification of poly(vinyl chloride) by polymer blending*. Journal of Applied Polymer Science, 2000. **75** 1303-1312.



